

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIAATEADUSKOND
KEEMIA INSTITUUT
KEEMILISE FÜÜSIKA ÕPPETOOL

Porfüriinide tautomeeria arvutuslik uurimine: reaktsioonid,
tasakaalud ja nende mõju UV-Vis spektritele

Kersti Asu

Magistritöö (30 EAP)

Juhendaja

prof Peeter Burk

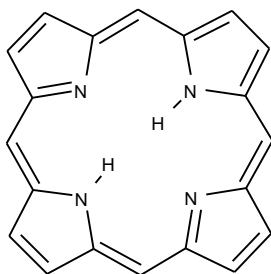
Tartu 2015

Sisukord

Sisukord	2
Sissejuhatus.....	3
1. Kirjanduse ülevaade	5
1.1. Struktuur	5
1.2. Tautomeeria	6
1.3. Aromaatsus	10
1.4. Neeldumisspekter.....	11
2. Tulemused ja arutelu	14
2.1. Kasutatud meetodid	14
2.2. Üleminekuolekuteooria.....	15
2.3. Eyringi valemi tuletuskäik	15
2.4. Tulemused.....	16
2.4.1. Optimeerimis- ja üleminekute arvutused	16
2.4.2. Porfiinid	17
2.4.3. Kloriin	18
2.4.4. Bakteriokloriinid	22
2.4.5. Isobakteriokloriinid.....	24
2.5. Neeldumisspektrite teoreetiliste ja eksperimentaalsete andmete võrdlus	26
Kokkuvõte.....	29
Summary	30
Kasutatud kirjandus	31
Lisad	35
Lisa 1. Porfüriinide arvutuslikud infrapunaspektrid	35
Lisa 2. Porfüriinide teoreetilised UV-Vis spektrid	41

Sissejuhatus

Porfüriinid on suur rühm molekule, mille baasstruktuur koosneb neljast pürrooli tsüklist, mis on omavahel α -asendite kaudu seotud metiinsildadega (Joonis 1). Makrotsüklile on võimalik asendusrühmi liita välistele positsioonidele ning tsükli sees võivad olla kas kaks lämmastikega kovalentselt seotud vesinikuaatomit (vaba aluse vorm) või metalli-ioon, mis neid asendab. Mõnedel porfüriinidel on ühe või mitme pürroolse tsükli välised positsioonid redutseeritud vesinikuaatomitega. Redutseerimata ühendeid kutsutakse porfiinideks. [1]



Joonis 1. Metiinsillad (-C=) ühendavad pürrooltsükleid omavahel α -asendist (joonisel porfiin).

Porfüriinid on veeslahustuvad looduslikud pigmendid. Nende derivaatideks on näiteks kõrgemate taimede klorofüllid, loomades esinev hemoglobiin, samuti ensüümid tsütokroom ja katalaas. Porfüriinid on iseloomuliku konjugeeritud kaksiksidemeid sisaldava tsükilise struktuuriga, mis annab neile küllalt tugeva valguse neelamise võime. [2]

Porfüriine ja metalloporfüriine kasutatakse elektri-, magnet- ja elektromagnetväljadega interakteerumise tõttu laialdaselt näiteks optilises elektroonikas. Funktsionaalrühmade lisamisega on võimalik luua eriliste omadustega vedelkristallilisi materjale ning porfüriine vastavalt soovitatavatele omadustele modifitseerida. Lisaks nimetatud füüsikalistele faktoritele on porfüriinide omadused mõjutatavad ka teiste keemiliste ühendite poolt. Seega saab neid kasutada ka näiteks molekulaarsõelade, katalüsaatorite või sensormaterjalidena. [3]

Klorofüllid on kloriini ja bakterioklorofüllid bakteriokloriini derivaadid, milles kompleksi koostises olevad tsükliisesed kaks vesinikuaatomit on asendatud magneesiumiooniga [4]. Suur ja aromaadne tetrapürroolne makrotsükkel on klorofüllides nii valguse neeldumise kui redoksreaktsioonide aluseks. Klorofüllid on tõenäoliselt maailmas kõige suuremas koguses

esinevad bioloogilised pigmendid. Klorofüllilaadsed struktuurid on looduses küllalt haruldased, mis on tõenäoliselt põhjustatud antud molekulide võimest valguse neeldumisele reageerida [5]

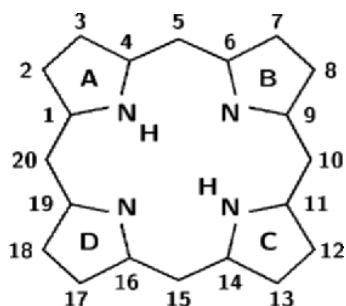
Kõrge neelduvuse ja pikaealiste ergastatud olekute tõttu on klorofüllid võimsad fotosensibilisaatorid. Nende efektiivne ergastatud olekute üleminek keemiliseks energiaks on fotosünteesi aluseks. Klorofülle võib kasutada ka looduslike biotsiididena mittefotosünteesiliste organismide vastu, valgusega kiiritades saab fototoksilisust kontrollida. Antud mehhanismi kasutatakse ära näiteks vähi fotodünaamilises ravis. [5]

Käesoleva uurimuse olulisemateks eesmärkideks on arvutuskeemiliste meetodite abil uurida porfiini, kloriini, bakteriokloriini ja isobakteriokloriini võimalikke isomeere ja nendevahelist tautomeeriat. Antud struktuure on küll ka varem arvutuslikult uuritud [6], kuid võrdlevaid uurimusi on vähe. Ülesandeks on võrrelda tautomeeride stabiilsust, nendevaheliste üleminekute kiiruseid ja vastavaid spektreid ning leida, kas tasakaalulises segus on näha üht või mitut tautomeeri, kas vähemstabiilne vorm võiks mõne aja siiski segus püsida (tautomerisatsioonireaktsiooni aegluse tõttu) ning kas segust oleks neid võimalik iseloomulike neeldumiste abil eristada.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1. Struktuur

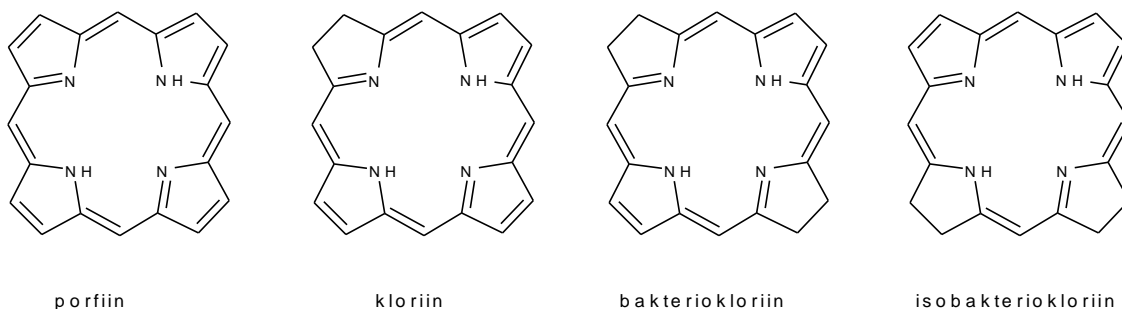
Porfiini kompleksne struktuur koosneb neljast pürroolisarnasest ühikust, mis on omavahel seotud nelja metiinsillaga ja moodustavad makrotsükli (Joonis 2). Vaba aluse vormil on tsentraalses positsioonis kaks vesinikuaatomit. [7]. See tsükliline tetrapürroolne kromofoor annab molekulile pigmendi omadused [4].



Joonis 2. Porfiini makrotsükli aatomite numeratsiooni skeem [7].

Porfüriini komplekse on suudetud luua pea kõikide metallide ja poolmetallidega. Kuigi kompleksid esinevad ka poolmetallidega, kutsutakse metalloporfüriinideks kõiki porfüriini aniooni komplekse (välja arvatud prootonitega, mis seonduvad lämmastikega kovalentselt). [8]

Porfüriine saadakse porfiinist osade või kõigi joonisel 2 toodud makrotsükli väliste positsioonidele paarikaupa (2,3), (7,8), (12,13), (17,18) vesinike liitumisega [7]. Ühe makrotsükli välise kaksiksideme hüdrogeenimisel moodustub kloriin (vastavalt 2,3-dihüdroporfüriin), mõlema hüdrogeenimisel bakteriokloriin (vastavalt 2,3,12,13-tetrahüdroporfüriin). Porfiini, kloriini ja bakteriokloriini struktuurid on toodud joonisel 3. [9] Kloriinide ja bakteriokloriinide magneesiumit sisaldavad kompleksid on vastavalt klorofüllid ja bakterioklorofüllid [7].



Joonis 3. Porfiini, kloriini, bakteriokloriini ja isobakteriokloriini *trans*-vormide struktuurid.

Porfüriini tüüpi molekulides esinevad N-H \cdots N-tüüpi vesiniksidemed, mis põhjustavad iseloomulikke neeldumisribasid [10]. Porfüriinidel esineb NH-tautomeeria [11].

1.2. Tautomeeria

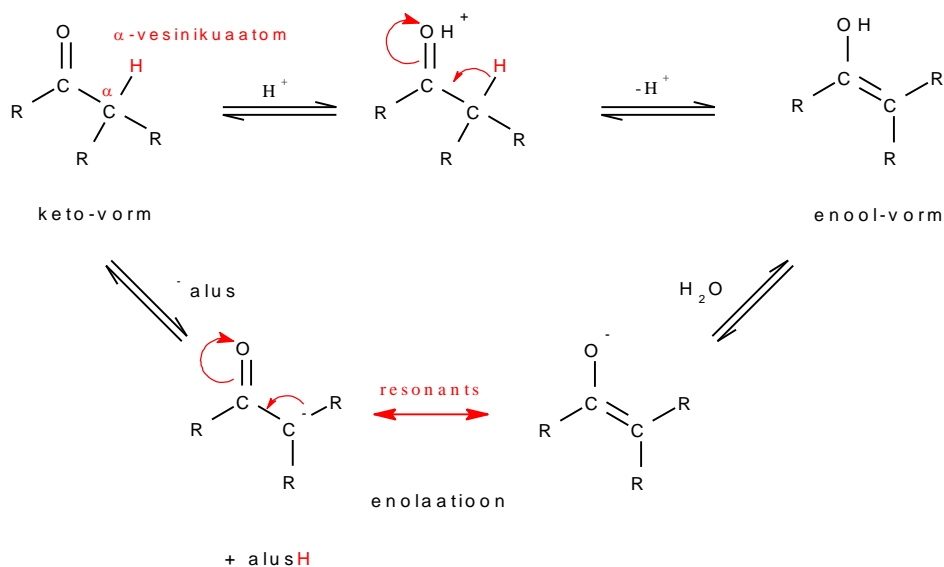
Struktuuriisomeeride kiiret üleminekut normaaltingimustes nimetatakse tautomerismiks. Tautomerism esineb, kui kaks isomeeri on üksteisega dünaamilises tasakaalus. Isomeerid on sama aatomkoostisega molekulid, mille vahel esinev tautomeeria on võimalik, kui üleminek ühest vormist teise on suhteliselt madala energiabarjääriga (enamasti alla 25 kcal/mol) ning mõlemad tautomeerid saavad samaaegselt koos esineda (energiate erinevus ei saa olla nii kõrge, et üks vormidest on energeetiliselt ebastabiilne ja samaaegselt keskkonnas ei ole). Ühendi nimi peaks vastama kõige stabiilsemalt tautomeerile, kuid sellega võib tekkida probleeme sarnaste energiatega tautomeeride puhul. [12]

Tahkes olekus on üldiselt näha kõige polaarsemat tautomeeri, vedelas (ja eriti gaasilises) olekus kõige mittepolaarsemat [13].

Prototroopse tautomeeria korral erinevad tautomeerid üksteisest vaid prootoni asukoha poolest. Prototroopia uurimiseks on seda võrreldud ka teiste tasakaaluliste protsessidega, kus liikuvaks osaks ei ole prooton, vaid näiteks metüülrühm. Samas tuleb seejuures arvestada, et prototroopne tautomeeria erineb teistest tautomeetria tüüpidest, sest prooton on väga väike ja seda ei mõjuta steerilised efektid ning prooton on võimeline moodustama vesiniksidemeid, mis mõjutab tugevalt reaktsiooni tasakaalu ja kiirust. Analoogia loomisel peab ka arvestama, et

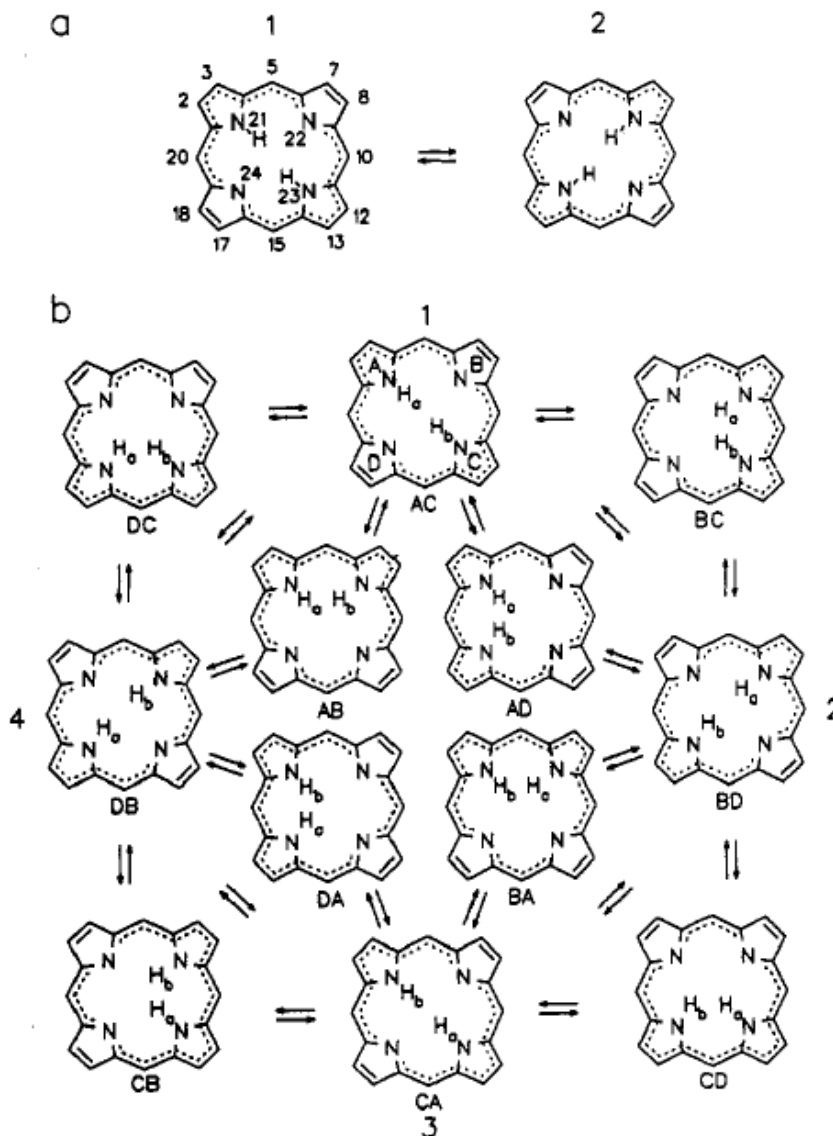
vesiniku puhul on tautomeeride üleminekute aktivatsioonienergiad madalaimad võrreldes teiste rühmadega (v.a mõned metallid) ja sageli on võimalikud ka tunneleerumiseefektid. [12]

Keto-enoolne tautomeeria (Joonis 4) on näide prototroopsest tautomeeriast, mis kujutab endast happelise vesinikuaatomi ja kaksiksideme liikumist. Selle puhul on karbonüülsed või ketoühendid sisemiste struktuurimuudatustega üle viidavad vastavateks enoolideks ning selle protsessi katalüsaatoriteks võivad olla nii happed kui alused. Keto-enoolse tautomeeria puhul on enamike karbonüülsete ühendite puhul ketoühend tugevalt eelistatud, sest C=O-side on tugevam C=C-sidemest. Enoolne vorm on stabiliseeritud, kui C=C-kaksikside on konjugeeritud või OH-rühm on kaasatud vesiniksidemesse. [14]



Joonis 4. Keto-enoolse tasakaalu põhimõtteline skeem [14].

Porfiinides ja nende struktuuriisomeerides esineb kahe prootoni tautomerism, kus alg- ja lõppstruktuur on formaalselt samaväärsed ehk säilib iseloomulik tsükliline struktuur [15]. Porfüriinituuma struktuurivalemi pakkus esimesena välja Küster (1912) ning selle põhjal mõisteti, et sellisele valemile vastaks kahte tüüpi isomeerid (*trans* ja *cis* ehk vesinike paiknemine vastastikku- või kõrvutiasuvate lämmastike küljes). UV-vis- ja IR-spektrite abil näidati, et *trans*-vorm on peamiseks tautomeeriks, *cis*-vormi ja sümmeetrilise "vesiniksillaga" vormi mõjud välistati. [16] Teooriat kinnitati hiljem muuhulgas ka tuumamagnetresonantsspektroskoopia meetodiga [17]. Teoreetilised vesinike paiknemise variandid on toodud joonisel 5.



Joonis 5. Porfüriinide tsentraalsete vesinike võimalikud asendid (a – lihtsustatud variant ainult *trans*-vormidega, b – kõik teoreetilised vesinike asendid) [18].

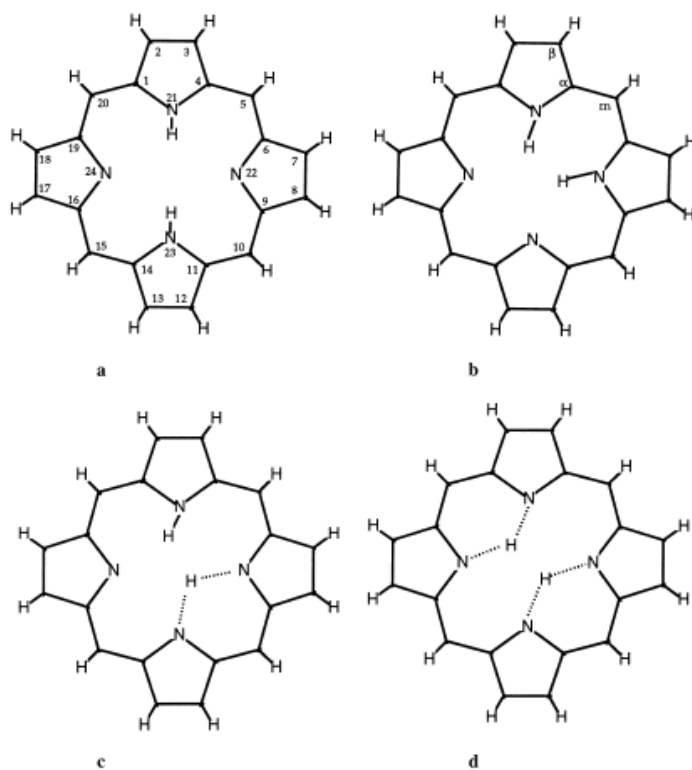
Näidatud on, et ekvivalentsete *trans*-tautomeeride vaheline üleminek on toatemperatuuril kiire ja selle vaheolekuks on *cis*-vorm [16]. *Cis*- ja *trans*-vormi energeetiline erinevus on kirjanduse andmetel 7–8 kcal/mol [19]. Tautomerisatsioon toimub nii pimedas (kõrgemal kui 100 K) kui valgusega ergastamise järel ning kujutab endast soojuse poolt aktiveeritud vesinikuaatomite ükshaaval liikumise tunneleerumisprotsessi [15].

Prootonite liikumise protsess võib olla sünkroonne või asünkroonne. Sünkroonse liikumise puhul liiguvad tsentraalsed vesinikud tsükli keskpunkti suhtes sümmeetriliselt ja eeldatavasti samaaegselt. On pakutud välja ka hüpotees, et prootonite liikumine on astmeline ehk asünkroonne, mitte ei toimu samaaegse üleminekuna. Sünkroonsus esineb madalatel temperatuuridel (≤ 200 K), kuid kõrgematel temperatuuridel on tõenäolisem asünkroonne liikumine. [20] Mõlema prootoni ülemineku puhul on kiiruskonstandid ja kineetilised HH/HD/DD isotoopefektid lahuses ja tahkes olekus samad, mis toetab vesinike ülemineku astmelist reaktsiooniteed. [18]

Baker *et al* on näidanud arvutuslikult porfüriinide potentsiaalse energia pinnalt nelja tsentraalsete vesinike üleminekutega seotud statsionaarset olekut (Joonis 6). Need on *trans*-geomeetriaga globaalne miinimum, metastabiilne *cis*-miinimum (8,4 kcal/mol kõrgema energiaga), *trans-cis*-üleminekuolek (16,8 kcal/mol kõrgema energiaga) ja teist järku sadulpunkt (25,4 kcal/mol kõrgema energiaga), mis oleks sünkroonse vesinikuülemineku puhul kõige tõenäolisem üleminekuolek. [21]

SCF ja MP2 meetodid pole porfüriini ja kloriini vaba aluse vormide struktuuride ennustamiseks sobilikud, kuna Hartree-Focki meetodi puhul on delokaliseeritud struktuuridel eelistatud "külmutatud" resonantsvormid, kus üksik- ja kaksiksidemed vahelduvad. [1]

Varasemalt arvutustes kasutatud BLYP/3–21G ja BLYP/6–31** meetoditega saadud porfüriini tautomeeride geomeetriad vastavad üsna hästi vastavatele röntgenkristallstruktuuridele. Madalama sümmeetriaga tautomeeride optimeerimisel annab piisavalt täpse väärtuse BLYP/3–21G meetod. Tautomeeridest on eelistatum *trans*-vorm võrreldes *cis*-vormiga, kus naaberlämmastikuaatomite vahel esineb tugevam elektrostaatiline tõukumine. Siiski ei ole tautomeeride vahel olulisi erinevusi geomeetrias ning nad on planaarsed või peaaegu planaarsed. [22]



Joonis 6. Neli võimalikku statsionaalsed geomeetriad porfiini potentsiaalse energia pinnalt (a – *trans*-porfiin, b – *cis*-porfiin, c – *trans-cis*-üleminekuolek, d – teist järku sadulpunkt) [21].

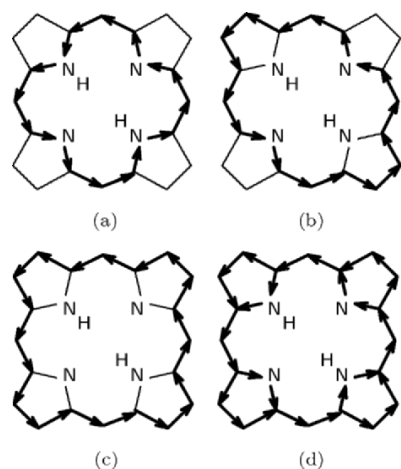
Tsentraalsete prootonite positsioonid mõjutavad ka konjugatsiooniteid. Protoneerumata lämmastike pürrooltsükliis on C-C-sidemed tugevama kaksiksideme iseloomuga võrreldes protoneeritud pürrooltsükliitega. Konjugatsiooniteed on nihutatud tsentraalsete prootonite positsioonidele. [15]

Tautomeere saab uurida näiteks polariseeritud spektroskoopia ja maatriksisse isoleerimise abil [15]. Temperatuuri alandamisega on võimalik aeglustada *trans*-vormide üleminekute kiirust ning saada eraldi andmeid kummagi vormi kohta [16].

1.3.Aromaatsus

Porfiini makrotsükli kaksiksidemed on tugevalt konjugeeritud ja selle π -elektronsüsteemis on 26 elektroni, mis on delokaliseeritud üle 20 süsiniku ja 4 lämmastiku. Kloriinides on kaks π -

elektroni vähem ja konjugatsioonil osaleb ka kahe võrra vähem süsinikke, bakteriokloriinides on nii π -elektrone kui ka konjugatsioonil osalevaid aatomeid veel kahe võrra vähem. π -elektronide liikumiseks makrotsükliis saab moodustada mitmeid delokalisatsiooniteid, mis kõik vastavad Hückeli ($4n+2$) aromaatsuse reeglile (Joonis 7). Klassikalist aromaatsust tõestavad mitmed molekuli omadused: põlemissoojus, planaarsus, ^1H tuumamagnetresonantsspektroskoopiaga saadud andmed, molekulaariooni stabiilsus, värvus ja spektri intensiivne Soret' riba, mis on iseloomulik makrotsüklilisele konjugatsioonile ja kaob, kui konjugatsioon lõhutakse. [7]



Joonis 7. Võimalikud konjugatsiooniteed porfiini makrotsükliis [7].

1.4. Neeldumisspekter

Neeldumisspekter on lihtsaim, informatiivseim ja laialdasemalt kasutatav analüütiline omadus klorofüllide iseloomustamiseks. Analüüsiks on vaja proovi massiga 10 μg või vähem. Neeldumise kaudu saab eristada kolme klorofüllide makrotsüklilist tüüpi (porfüriin (fütoporfüriin), kloriin (dihüdروفүtoporfüriin), bakteriokloriin (tetrahüdروفүtoporfüriin)).

Porfüriinisarnastes süsteemides põhjustab tugevalt konjugeeritud tsükel intensiivse absorptsiooni 400 nm juures (Soret' või B-ribad) ning väiksema absorptsiooni vahemikus 500–800 nm ($12500\text{--}20000\text{ cm}^{-1}$) (Q-ribad) [23]. Nii Q- kui B-ribad on põhjustatud D_{4h} -sümmeetriaga molekulide kõdunud ergastatud olekust [4]. Q ja B nomenklatuuri lõi Platt: B iseloomustab lubatud ergastatud olekut, Q poollubatud olekut [24].

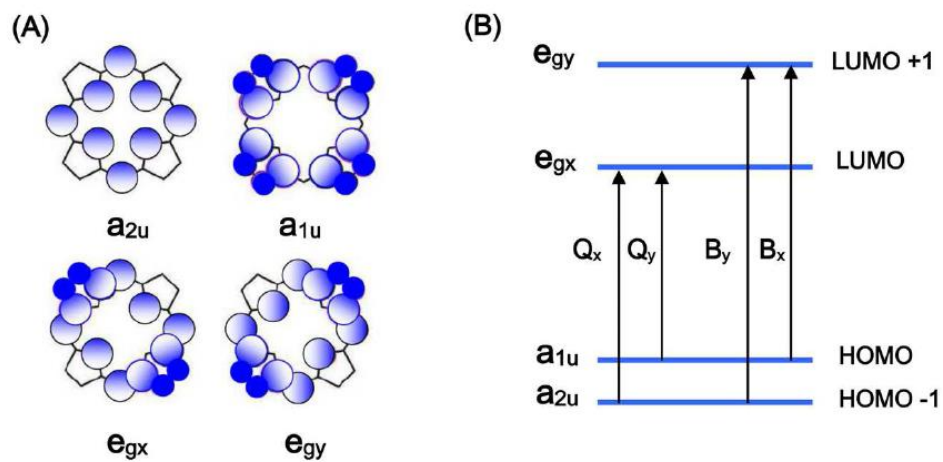
Porfiin on sümmeetriline molekul ning selle 90 kraadi võrra pööramise ja peegeldamise järel saadav struktuur on identne esialgsega. Seega on selle spektril samasugused x- ja y-komponendid (indekseid pole tähistamisel vaja märkida) ning lubatud olekud ja neeldumisribad on topeltkõdunud. Antud struktuuriga ühenditel on Q- ja B-ribadel erinev energia ja Q-riba intensiivsus. Neeldumise intensiivsust saab iseloomustada ostsillaatorjõu (f) abil.

Kui porfiinitsükliks on kahe vesiniku asemel tsentraalne metalliaatom, on sellel väga tugev mõju porfüriini omadustele. Suurimaks muutuseks on neeldumisribade kahekordistumine, mis on põhjustatud algse sümmeetrilise struktuuri muutumisest ja Q-ribadele tekivad x- ja y-telgede suunalised lõhenemised. Selliseid ühendeid kutsutakse vabadeks alusteks ning neid komplekse loetakse asendamata kompleksideks. [1]

Porfüriinide vaba aluse vormide ja metalloporfüriinide spektrid on vastavalt neljaribalised (D_{2h} -sümmeetria) ja kaheribalised (D_{4h} -sümmeetria). See erinevus on põhjustatud porfüriinitsükli D_{4h} -sümmeetria lõhkumisest tsentraalse prootontelje tõttu. Seega $Q(0,0)$ -riba jaguneb vastavalt $Q_x(0,0)$ - ja $Q_y(0,0)$ -ribaks, mida eraldab 3000 cm^{-1} ($\sim 3333\text{ nm}$) porfüriini vaba aluse vormi puhul. Mõlemal neeldumisribal on vastav vibratsiooniline ülemtoon (ingl k *overtone*) $Q_x(1,0)$ ja $Q_y(1,0)$. Spektraalsed erinevused arvatakse olevat põhjustatud asendusrühmade mõjust π -elektronidele. Porfüriinide vaba aluse vormil esineb tugev fluorestsents, kuid metalliaatomite põhjustatud efekti puudumisel ei esine palju fosforestsentsi. [8]

Spektrid võib lihtsustades lähendada neljaorbitaalsele Gouterman'i mudelile, millele vastavalt esinevad ergastused põhiliselt kahel kõrgema energiaga täidetud orbitaalil (HOMO) ja kahel madalaima energiaga täitmata orbitaalil (LUMO). Neid energiatasemeid võivad mõjutada porfüriinitsükliks tehtavad asendused ja modifikatsioonid. Näiteks on välimiste kaksiksidemete hüdrogeenimisel suur mõju absorptsioonispektrile. Hüdrogeenimise tulemusel väheneb aromaatses süsteemis osavõtvate π -elektronide arv, mis porfiinis on 22, kloriinis vastavalt 20 ja bakteriokloriinis 18. [23]

Goutermanni teooria järgi on HOMO-deks $a1_u$ ja $a2_u$ ning LUMO-deks kõdunud e_g orbitaalid (Joonis 8). Nende orbitaalide vahelised üleminekud põhjustavad kahe ergastatud oleku tekkimise. Soret' ribad kirjeldavad ergastamata olekust teise ergastatud olekusse üleminekut ($S_0 \rightarrow S_2$), mis on suurema ostsillatoorse jõuga kui Q-ribadele vastav üleminek esimesse ergastatud olekusse ($S_0 \rightarrow S_1$). [24]



Joonis 8. Joonisel A on kujutatud Goutermanni nelja orbitaali (2 HOMO-t ja 2 LUMO-t) ning joonisel B nende orbitaalide energiate paiknemist sümmeetria vähenemisel D_{4h} -st C_{2v} -ks (need orbitaalid põhjustavad Q- ja Soret' ribad). [24]

2. Tulemused ja arutelu

2.1. Kasutatud meetodid

Arvutused viidi läbi programmpaketiga Gaussian 09 [26]. Arvutustes kasutati tihedusfunktsionaalteooria meetodit B3LYP [1], mis kirjanduse andmetel annab eksperimendiga võrreldes piisavalt täpseid väärtusi sagedustele ja spektritele [27]. Arvutused viidi läbi kontrakteeritud baasiga 6-311+G** (ehk 6-311+G(d,p)) [28].

Kõigepealt viidi läbi geomeetria optimeerimine ja sagedusarvutus eelpoolnimetatud meetodiga. Sagedusarvutustega kontrolliti, et optimeerimisega oli jõutud miinumini ($\text{Nimag}=0$) ja saadud võnkesagedusi kasutati nullvõnkeenergiate (ZPVE) ja termokeemiliste parandusliikmete arvutamiseks. Ergastatud olekute spektraalsed andmed arvutati ajast sõltuva (ingl k *time-dependent*) tihedusfunktsionaali teooriaga, mis B3LYP funktsionaaliga annab üsna häid tulemusi (ruutkeskmine viga $\sim 0,5$ eV, maksimaalne viga 0,9 eV) [29].

Teise spektriandmete arvutamise meetodina kasutati Orca programmpaketti (versioon 3.0) [30], mille loomisel on pandud suuremat rõhku spektrite arvutamisele. Arvutustes kasutati sel juhul BP funktsionaali [31] def2-SVP baasiga [32]. Spektrite modelleerimiseks kasutati programmi *orca_asa* [33], mis kasutab spektri kuju arvutamisel lisaks arvutatud neeldumismaksimumile veel põhioleku sagedusi ja ergastatud oleku energia gradientide põhioleku geomeetriaal.

Tautomeeridevaheliste üleminekute leidmiseks kasutati QST2-meetodit [34] ja saadud üleminekuoleku vastavust soovitud lähte- ja lõppolekule kontrolliti IRC-meetodiga (ingl k *intrinsic reaction coordinate*), kus üleminekuolekust lähtudes liigutakse üleminekuvektori (vastab imaginaarsele võnkesagedusele) suunas „edasi-“, (*forward*) või „tagasisuunal” (*reverse*) [35].

Arvutustes saadud andmetest arvutati välja kiirus- ja tasakaalukonstandid Eyringi ja Gibbsi energia muudu valemitega.

2.2. Üleminekuolekuteooria

Eyringi üleminekuolekute teooria järgi on üleminekuolek tasakaalus põhiolekutega, olles reaktsioonikoordinaadil vabaenergia maksimum. See on sarnane põhiolekutele, mille vahel see asub, on neist kõrgema energiaga ja omab vaid üht imaginaarset sagedust. [36]

Üleminekuteooria põhipostulaadid [37] on

1. reagentimolekulide lähenedes muutuvad nende sidemepikkused ning energiaväärtused;
2. reagentimolekulid moodustavad üleminekuoleku e aktiveeritud kompleksi;
3. üleminekuolek tekib reagentide interakteerumise ja selle käigus toimuva sidemete ning energia muutumisega (ühemolekulaarse reaktsiooni puhul paiknevad ümber aatomid ning muutub energia jaotumine molekulis);
4. üleminekuoleku struktuur peab olema reaalselt eksisteeriv;
5. aktivatsioonienergia on energia, mida reageerivad molekulid vajavad üleminekuoleku moodustamiseks.

2.3. Eyringi valemi tuletuskäik

Arvutustest kasutatakse reaktsioonide kiiruskonstantide leidmiseks Eyringi valemit, mille tuletuskäik [38] on toodud järgnevalt.

Reaktsiooni



tasakaalukonstandist saab avaldada aktiveeritud kompleksi AB^\ddagger kontsentratsiooni

$$K = \frac{[AB^\ddagger]}{[A]} \Rightarrow [AB^\ddagger] = K [A].$$

Reaktsiooni kiirust piirab antud reaktsiooni puhul aktiveeritud kompleksi moodustumise kiirus, mistõttu võib reaktsiooni kiirust kirjeldada valemiga

$$v = k [AB^\ddagger].$$

Kuna reaktsiooni kiirus on avaldatav aktiveeritud kompleksi kontsentratsiooni ja lagunemise sageduse kaudu, on see eelnevalt toodud tasakaalukonstandi avaldise abil teisendatav:

$$\nu = \nu [AB]^\ddagger = \nu K^\ddagger [A].$$

Osakese energiat saab iseloomustada Plancki ja Boltzmanni konstantide abil. Nendevahelise seose kaudu on võimalik avaldada sagedus, kui eeldada, et aktiveeritud kompleksi lagunemise sagedus on võrdne produkti moodustumisel esineva sagedusemuutusega:

$$E = h\nu = k_B T$$

$$\nu = \frac{k_B T}{h}.$$

Boltzmanni konstandi asendamisel on sageduse valem järgnev:

$$k_B = \frac{R}{N_A} \Rightarrow \nu = \frac{RT}{hN_A}.$$

Reaktsiooni kiiruse valemisse sageduse asendamisel saab tulemuseks

$$\nu = \frac{RT}{hN_A} [AB]^\ddagger = \frac{RT}{hN_A} K^\ddagger [A].$$

Valemist nähtuvalt on kiiruskonstandiks antud juhul

$$k = \frac{RT}{hN_A} K^\ddagger.$$

Tasakaalukonstant on avaldatav Gibbsi energia abil:

$$K = e^{\frac{-\Delta G}{RT}}.$$

Asendades see kiiruskonstandi valemisse

$$k = \frac{RT}{hN_A} e^{\frac{-\Delta G}{RT}}.$$

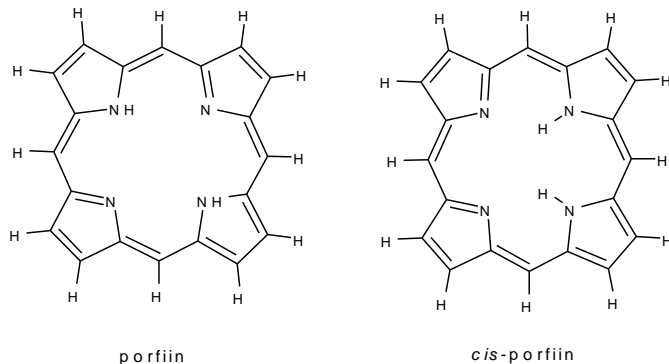
2.4. Tulemused

2.4.1. Optimeerimis- ja üleminekute arvutused

Kokku arvutati põhioleku energiasid 13-le porfiini, kloriini ja bakteriokloriini võimalikule geomeetriaile. Kõik struktuurid on planaarsed ning erinevad väliste hüdrogeenitud süsinike arvu ning kahe tsentraalse vesiniku asendi poolest.

2.4.2. Porfiinid

Porfiini tautomeeridest (Joonis 9) on kõrgema energiaga kirjanduse andmetele [21] vastavalt *cis*-vorm (7,8 kcal/mol) (Tabel 1).



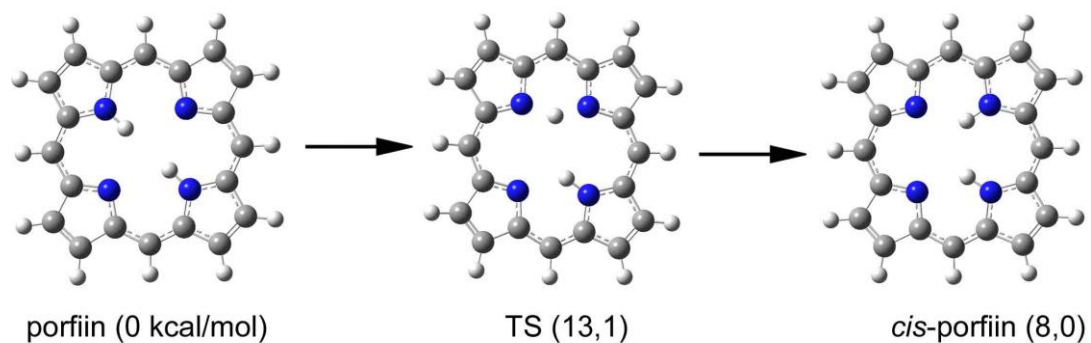
Joonis 9. Porfiini tautomeeride geomeetriad.

Tabel 1. Porfiini arvutuslikud väärtused.

Tautomeer	E (a.u)	G (a.u)	H (kcal/mol)	Erinevus (kcal/mol) porfiini suhtes	
				G	H
Porfiin	−989,7992	−989,5490	−989,4869	0	0
Cis-porfiin	−989,7861	−989,5363	−989,4744	8,0	7,4
TS	−989,7738	−989,5280	−989,4669	13,1	9,4

Üks ja ainuke leitud üleminekuolek (Joonis 10) potentsiaalse energia pinnal kinnitab, et üleminek ühest *trans*-vormist teiseks toimub asünkroonselt, üle *cis*-vormile vastava vaheoleku, mis on kooskõlas Baker *et al* tulemustega, kus sümmeetrilisele üleminekule vastava üleminekuoleku taoline struktuur oli teist järku sadulpunkt, s.t. keemiliselt saavutamatu.

Tasakaalu- ja kiiruskonstantide väärtused (Tabel 2) kinnitavad, et eelistatud vormiks on porfiin. Kiiruskonstandi piisavalt suure väärtuse tõttu ei saa ka eeldada, et oleks võimalik *cis*-porfiini tekke järel seda mõne aja jooksul eksperimentaalselt jälgida, sest see läheb kiiresti üle porfiiniks.



Joonis 10. Porfiini vormide üleminekute energiaerinevused porfiini suhtes kcal/mol.

Tabel 2. Porfiini üleminekute tasakaalu- ja kiiruskonstandid.

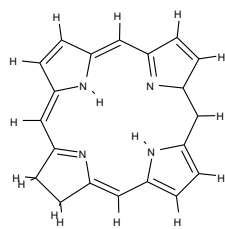
Reaktsioon	K	1/K	k (1/s)	$k_{pöörd}$ (1/s)
porfiin \rightarrow <i>cis</i> -porfiin	$1,4 \times 10^{-6}$	$7,1 \times 10^5$	$1,4 \times 10^3$	$9,9 \times 10^8$

Arvutatud infrapunaspektritest (Lisa 1.1 ja Lisa 1.2) on näha, et neeldumismaksimumide asukohad tautomeerides on erinevad. Porfiini neeldumismaksimumid asuvad 877 ja 805 cm^{-1} juures. *Cis*-porfiini neli iseloomulikku maksimumi on 3350 , 834 , 865 ja 977 cm^{-1} juures. *Cis*-porfiini UV-VIS neeldumisspekter erineb porfiini omast $400\text{--}500\text{ nm}$ vahemikus oluliselt väiksema neeldumisega ning veidi kõrgema neeldumisega $500\text{--}600\text{ nm}$ vahemikus.

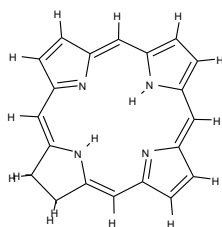
Tasakaalu tugeva nihkumise tõttu porfiini suunas (ca seitsesada tuhat porfiini molekuli ühe *cis*-porfiini molekuli kohta) on modelleeritud tasakaalulise tautomeeride segu UV-Vis spekter täielikult määratud (Lisa 2.1) porfiini spektriga ja *cis*-porfiini mõju spektrile puudub.

2.4.3. Kloriin

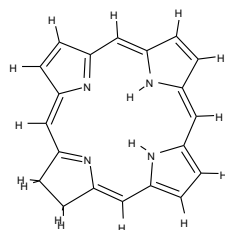
Arvutused viidi läbi kloriini nelja tautomeeriga, mille struktuurid on toodud joonisel 11.



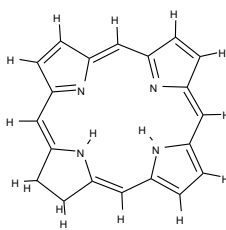
kloriin 1



kloriin 2



kloriin 3



kloriin 4

Joonis 11. Arvutustes kasutatud kloriini nelja tautomeeri geomeetriad.

Antud tautomeeride energiad on toodud tabelis 3. Kloriini tautomeeridest on madalaima energiaga esimene tautomeer (*trans*-vorm). Sellest 7,4 ja 6,9 kcal/mol kõrgema energiaga on vastavalt tautomeerid 2 ja 3 ning 15,2 kcal/mol võrra neljas tautomeer. Seega on eelistatud prootonite sidumine taandamata tsükliga lämmastikele (pürrooli, mitte pürroliini tsükliga).

Tabel 3. Kloriini nelja tautomeeri energiad.

Tautomeer	E (a.u)	G (a.u)	H (kcal/mol)	Erinevus (kcal/mol) tautomeeri	
				1 suhtes	
				G	H
kloriin 1	−991,0148	−990,7439	−990,6789	0	0,00
kloriin 2	−991,0038	−990,7316	−990,6676	7,7	7,4
kloriin 3	−991,0027	−990,7319	−990,6674	7,5	6,9
kloriin 4	−990,9902	−990,7181	−990,6547	16,2	15,2
TS 1	−990,9903	−990,7231	−990,6597	13,0	9,1
TS 2	−990,9811	−990,7133	−990,6505	19,2	15,0
TS 3	−990,9785	−990,7108	−990,6478	20,8	16,6
TS 4	−990,9811	−990,7133	−990,6505	19,2	15,0

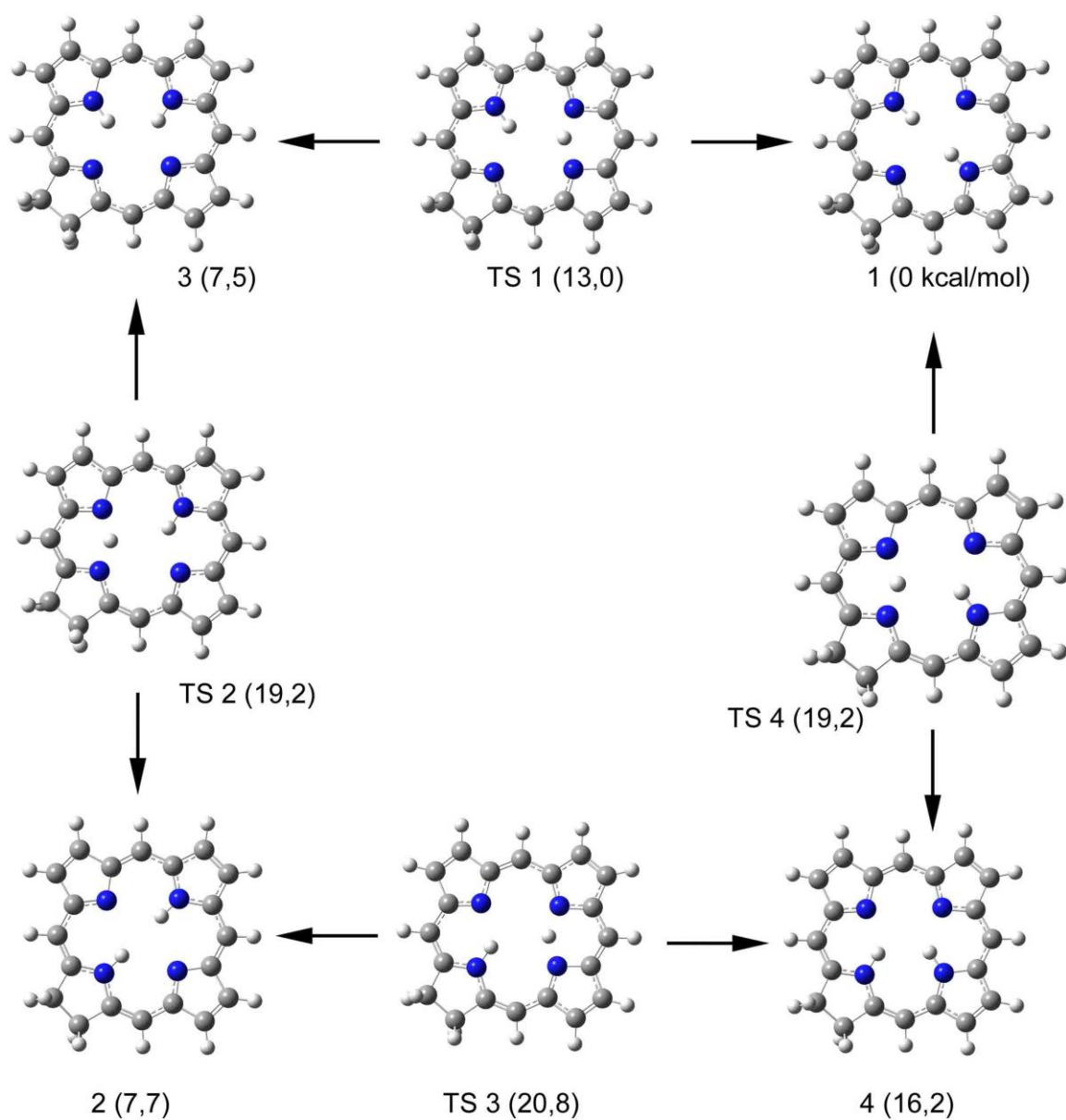
Antud tautomeeridele leiti QST2-arvutustega üleminekuolekud ning üleminekuteede jaoks kasutati IRC-arvutusi. Saadud teid kujutav skeem on toodud joonisel 12. Tasakaalu- ja kiiruskonstantide (Tabel 4) põhjal saab väita, et kõrgeima energiaga tautomeeri 4 üleminek tautomeeriks 1 on võrreldes teiste üleminekutega oluliselt soodustatum. Umbes võrdsel määral on eelistatud tautomeeri 3 üleminek tautomeeriks 1 ja tautomeeri 4 üleminek tautomeeriks 2. Tautomeeride 3 ja 2 üleminek on kiiruskonstantidest nähtuvalt mõlemas suunas sama suurusjärguga, kuid pigem nihutatud tautomeeri 3 poole, nagu on näha ka reaktsioonile vastavast tasakaalukonstandist.

Tabel 4. Kloriini üleminekute kiiruskonstandid toatemperatuuril (298,15 K).

Reaktsioon	K	1/K	k (1/s)	k _{pöörd} (1/s)
1 → 3	$3,2 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^5$	$1,8 \times 10^3$	$5,8 \times 10^8$
1 → 4	$1,4 \times 10^{-12}$	$7,2 \times 10^{11}$	$5,2 \times 10^{-2}$	$3,7 \times 10^{10}$
3 → 2	0,69	1,44	$1,6 \times 10^4$	$2,4 \times 10^4$
2 → 4	$6,4 \times 10^{-7}$	$1,6 \times 10^6$	$1,7 \times 10^3$	$2,6 \times 10^9$

Kloriini tautomeeri 1 infrapunase piirkonna (Lisa 1.3 kuni 1.6) neeldumismaksimum paikneb 1657 cm^{-1} juures. Tautomeeril 2 on kaks suuremat neeldumismaksimumi sagedustega 1675 ja 839 cm^{-1} . Tautomeeril 3 on kolm eristuvat maksimumi sageduse väärtustega 1663 , 1636 ja 824 cm^{-1} . Neljanda tautomeeri kahe neeldumismaksimumi vastavad sagedused on 1668 ja 1240 cm^{-1} .

Kloriini tautomeeride UV-Vis spektritest (Lisa 2.2) on näha, et tasakaalu suunatus tautomeeri 1 poole on nii tugev, et tasakaalulise segu UV-Vis spektrile teised tautomeerid mõju ei avalda. Võrreldes põhiolekuga on iseloomulikult kõrgete neeldumismaksimumidega 516 ja 535 nm juures vastavalt tautomeerid 2 ja 3 ning tautomeeril 4 on väiksemad neeldumismaksimumid 527 ja 543 nm juures. Tautomeeril 1 esineb neeldumine ka $350\text{--}430 \text{ nm}$ piirkonnas.



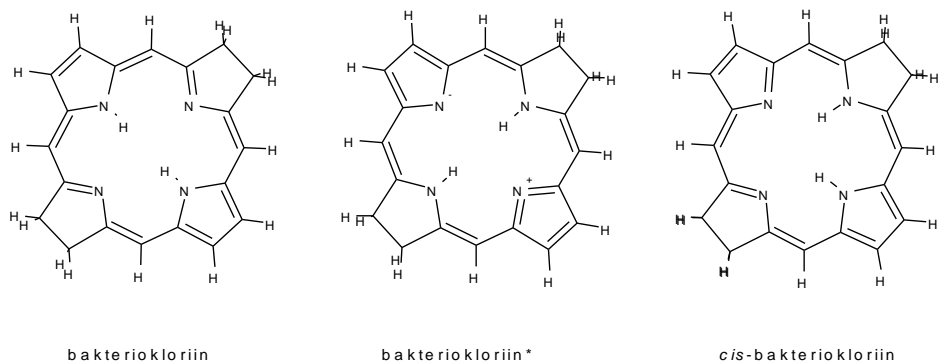
Joonis 12. Kloriini tautomeeride üleminekud koos energiaerinevustega (kcal/mol) tautomeeri 1 suhtes. Tautomeerid on tähistatud numbritega 1–4 ja üleminekuolekud TS 1–4.

2.4.4. Bakteriokloriidid

Bakteriokloriidide (Joonis 13) energeetilised väärtused on toodud tabelis 5. Bakteriokloriini teise *trans*-tautomeeri, kus vesinikud on seotud pürroliinitsüklite lämmastikega, energia on bakteriokloriinist 18 ning *cis*-vormi oma 14,7 kcal/mol suurem.

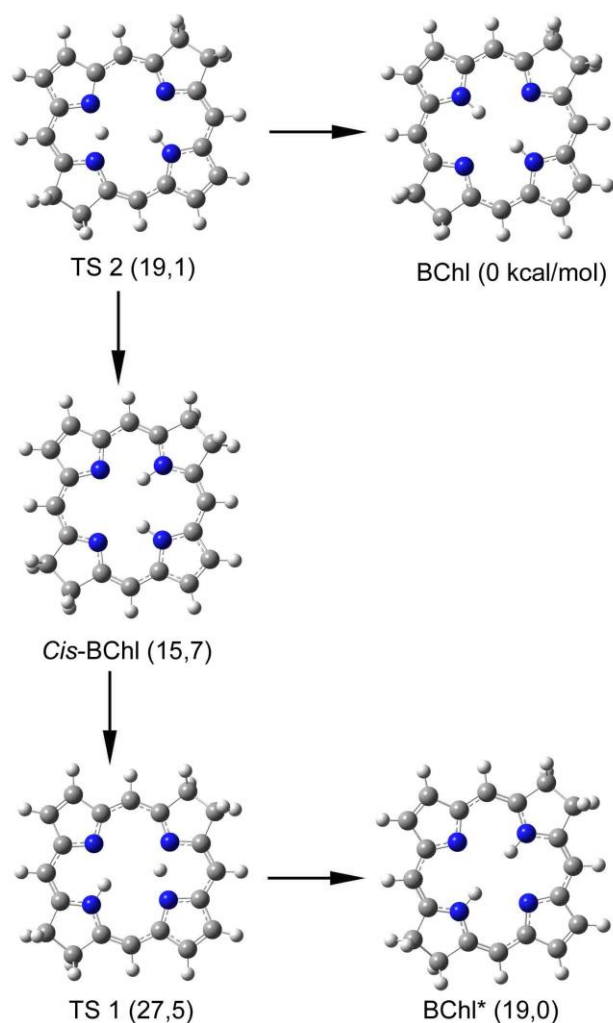
Tabel 5. Bakteriokloriini tautomeeride energeetilised väärtused.

Tautomeer	E (a.u)	G (a.u)	H (kcal/mol)	Erinevus (kcal/mol) bakteriokloriini suhtes	
				G	H
Bakteriokloriin	−992,2254	−991,9338	−991,8661	0	0
Bakteriokloriin*	−992,1977	−991,9036	−991,8381	19,0	18,0
<i>Cis</i> -bakteriokloriin	−992,2019	−991,9087	−991,8428	15,7	14,7
TS 1	−992,1794	−991,8900	−991,8255	27,5	22,7
TS 2	−992,1923	−991,9033	−991,8382	19,1	14,8



Joonis 13. Bakteriokloriini tautomeeride geomeetriad.

Bakteriokloriidide IRC-arvutuste põhjal on näha, et bakteriokloriin* läheb eelistatult üle *cis*-bakteriokloriiniks, mis omakorda edasi bakteriokloriiniks (Joonis 14, Tabel 6).



Joonis 14. Bakteriokloriini üleminekud koos energiaerinevustega (kcal/mol) BChl suhtes. Üleminekuolekud on tähistatud kui TS 1 ja TS 2.

Tabel 6. Bakteriokloriinide üleminekute tasakaalu- ja kiiruskonstandid toatemperatuuril (298,15 K).

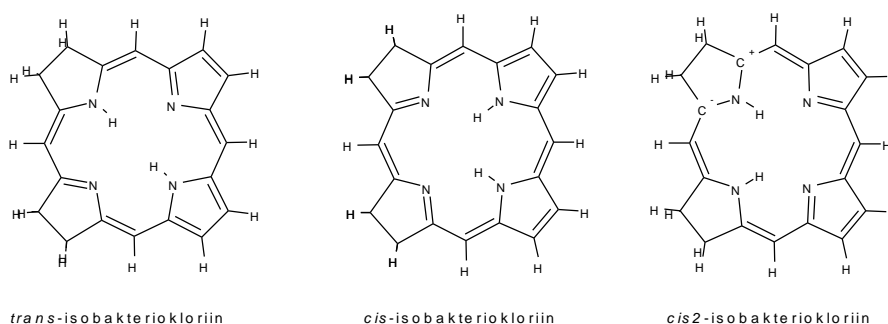
Reaktsioon	K	1/K	k (1/s)	k _{pöörd} (1/s)
Bakteriokloriin → <i>cis</i> -bakteriokloriin	$3,0 \times 10^{-12}$	$3,4 \times 10^{11}$	$4,1 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^4$
Bakteriokloriin* → <i>cis</i> -bakteriokloriin	$2,4 \times 10^2$	$4,2 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^4$	$3,4 \times 10^6$

Bakteriokloriini puhul on IR-spektrite (Lisa 1.7 kuni 1.9) neeldumismaksimum 947 cm^{-1} ja bakteriokloriinil* 1243 cm^{-1} juures. *Cis*-bakteriokloriinil on kaks eristuvat maksimumi 959 ja 1061 cm^{-1} juures.

Bakteriokloriini UV-Vis tasakaalulise segu spektrilt on näha põhioleku bakteriokloriini spektriga (Lisa 2.3) kattumist tasakaalu tugeva nihke tõttu. Võrreldes põhiolekuga asuvad bakteriokloriini* iseloomulikud neeldumismaksimumid u 518 ja 566 nm, *cis*-bakteriokloriinil u 540 ja 526 nm juures.

2.4.5. Isobakteriokloriinid

Isobakteriokloriini tautomeeride struktuurid on toodud joonisel 15.



Joonis 15. Isobakteriokloriini tautomeerid, geomeetriad on optimeeritud.

Isobakteriokloriini tautomeeride energeetilised andmed on toodud tabelis 7 ja üleminekute skeem joonisel 17. Nagu näha, on stabiilseimaks väikse erinevusega vormiks *cis* (1,9 kcal/mol võrra). Kõrgeima energiaga on *cis2*-vorm (18,1 kcal/mol võrra). Jälle on eelistatud vorm, kus prootonid on seotud pürroolitsüklite lämmastikega.

Tabel 7. Isobakteriokloriini tautomeeride energeetilised väärtused.

Tautomeer	E (a.u)	G (a.u)	H (kcal/mol)	Erinevus (kcal/mol) <i>trans</i> -isobakteriokloriini suhtes	
				G	H
<i>Trans</i> -isobakteriokloriin	−992,2189	−991,9251	−991,8590	0	0
<i>Cis</i> -isobakteriokloriin	−992,2203	−991,9279	−991,8613	−1,8	−1,9
<i>Cis2</i> -isobakteriokloriin	−992,1877	−991,8941	−991,8292	19,5	18,1
TS 1	−992,2002	−991,9108	−991,8457	9,0	5,3
TS 2	−992,1833	−991,8934	−991,8291	19,8	15,8

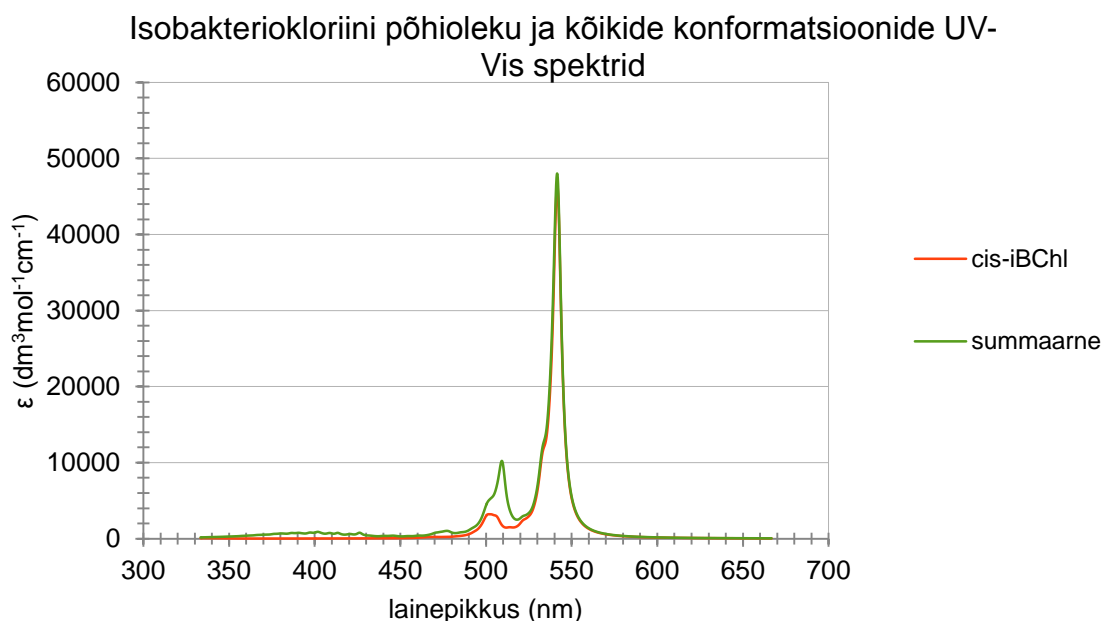
Tasakaalu- ja kiiruskonstantide väärtustest (Tabel 8) on näha, et tugevalt on soodustatud üleminek *cis*2-isobakteriokloriinist *trans*-vormi. Leitud üleminekuolekutest on näha, et üleminek *trans*-vormist *cis*2-vormiks toimub jällegi asünkroonselt, s.t. üle *cis*-vormile vastava vaheoleku.

Tabel 8. Tasakaalu- ja kiiruskonstantide väärtused.

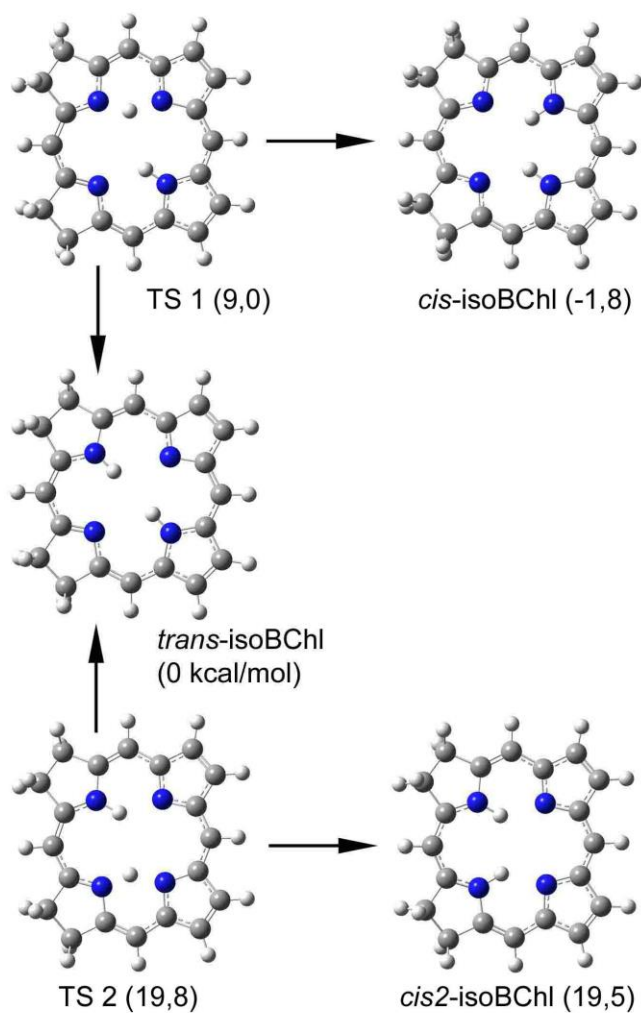
Reaktsioon	K	1/K	k (1/s)	k _{pöörd} (1/s)
<i>Cis</i> -isoBChl → <i>trans</i> -isoBChl	$5,1 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10$	$8,0 \times 10^4$	$1,6 \times 10^6$
<i>Cis</i> 2-isoBChl → <i>trans</i> -isoBChl	$1,8 \times 10^{14}$	$5,4 \times 10^{-15}$	$3,0 \times 10^{12}$	$1,6 \times 10^{-2}$

Trans-isobakteriokloriini neeldumismaksimum asub IR-spektril (Lisa 1.10 kuni 1.12) 1645, *cis*-tautomeeril 1638 ja *cis*2-tautomeeril 1630 ja 3041 cm⁻¹ juures.

Isobakteriokloriini tautomeeride UV-Vis spektrid on näha lisas 2.4. Modelleeritud spektrilt, mis arvestab kõiki võimalikke konformatsioone (Joonis 16) nende tasakaalulistes kontsentratsioonides, on näha, et *cis*- ja *trans*-vormid mõlemad mõjutavad spektri kuju: esinevad mõlemale (suuremal määral *cis*-tautomeerile) iseloomulikud neeldumised u 510, 515, 533 ja 541 nm juures. *Cis*2-isobakteriokloriinile iseloomulikud neeldumised on 509, 533 ja 472 nm, veidi kõrgem neeldumine ka 350–430 nm vahemikus.



Joonis 16. Isobakteriokloriini põhioleku ning kõikide konformatsioone arvesse võttev teoreetiline UV-Vis spekter.



Joonis 17. Isobakteriokloriini üleminekute skeem.

2.5. Neeldumisspektrite teoreetiliste ja eksperimentaalsete andmete võrdlus

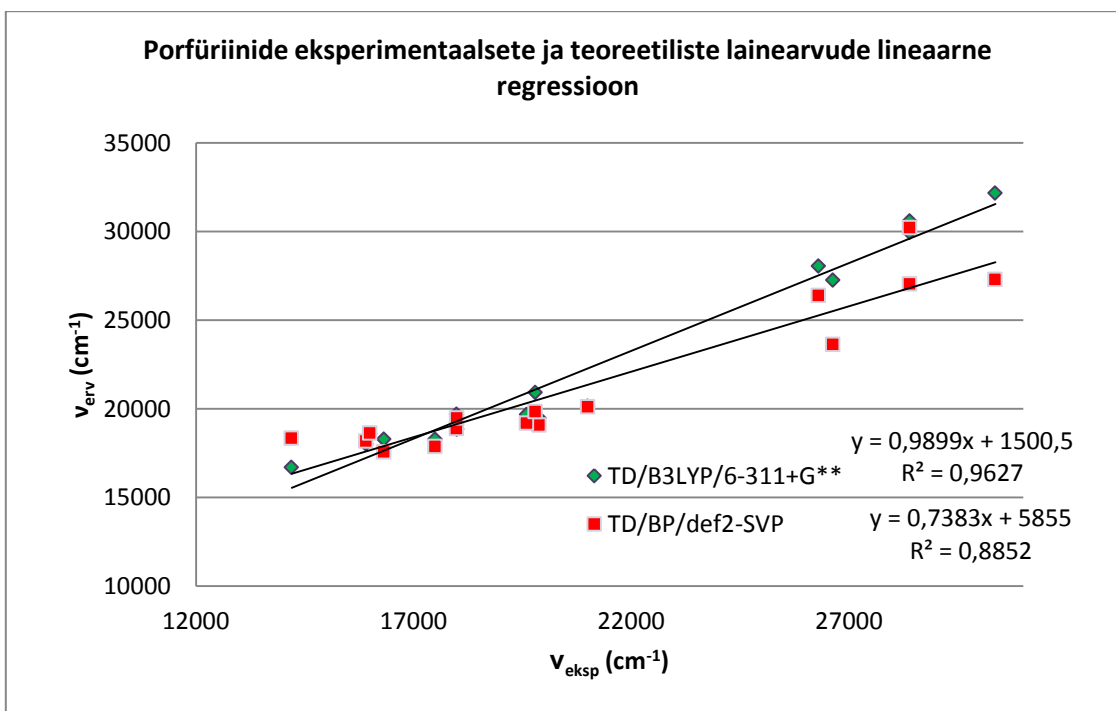
Tabelis 9 on toodud kuue porfüriini vastavate UV-VIS ergastuste lainearvud. Eksperimentaalsete ja arvutuslike lainearvude andmete põhjal koostatud regressioonisirged on joonisel 18.

TD/B3LYP/6-311+G** arvutuste korral kirjeldab suhteliselt hea R-väärtusega ($R^2=0,962$) (N=21) läbivat korrelatsioonisirget võrrand $v_{\text{eksp}} = 0,989v_{\text{arv1}} + 1500$. TD/BP/def2-SVP puhul on korrelatsioon ootuspäraselt (tegemist on vähemtäpse, kuid see-eest oluliselt kiirema meetodiga)

mõnevõrra halvem ($R^2=0,885$). Vastav regressioonisirge valem on $v_{\text{eksp}} = 0,738v_{\text{arv2}} + 5855$. Jagades korreleeritavad punktid S_1 , S_2 ja Soret' piirkondadeks ja nende korrelatsioone eraldi analüüsides on näha, et TD/B3LYP/6-311+G** arvutused annavad ka siin oluliselt parema tulemuse võrreldes kiirema TD/BP/def2-SVP meetodiga.

Tabel 9. Arvutatud porfüriinide ergastuste eksperimentaalsed [39] ning TD/B3LYP/6-311+G ($v_{\text{arv 1}}$) ja TD/BP/def2-SVP ($v_{\text{arv 2}}$) meetodite abil arvutatud lainearvud.**

Pigment	Ergastus	$v_{\text{eksp}} (\text{cm}^{-1})$	$v_{\text{arv 1}} (\text{cm}^{-1})$	$v_{\text{arv 2}} (\text{cm}^{-1})$
P	S_1	16320	18300	17589
Chl	S_1	15912	18040	18194
Chl*	S_1	17500	18300	17884
BChl	S_1	14200	16720	18354
<i>cis</i> -iBChl	S_1	16000	18590	18642
<i>trans</i> -iBChl	S_1	17990	19710	18896
P	S_2	19884	19500	19103
Chl	S_2	19600	19700	19197
Chl*	S_2	18000	18860	19486
BChl	S_2	21000	20160	20127
<i>cis</i> -iBChl	S_2	19800	20930	19859
P	S_{3+4}	26633	27270	23641
BChl	S_3	28400	29970	27054
BChl	S_4	30360	32180	27306
<i>cis</i> -iBChl	S_3	26300	28070	26415
<i>cis</i> -iBChl	S_4	28400	30620	30229



Joonis 18. Eksperimentaalseid ja arvutuslikke lainearve kirjeldav lineaarse regressiooni graafik.

Kokkuvõte

Porfüriinid on tetrapürroolsed makrotsükliilsed ühendid, mille erinevaid esindajaid uuriti antud töös arvutuslike meetoditega. Nende hulka kuulusid kloriin, porfiin, bakteriokloriin ja isobakteriokloriin, millel esineb porfüriinidele iseloomulik prototroopne NH-tautomeeria. Tautomeere võrreldi omavahel stabiilsuse, üleminekuolekute ja neeldumisspektrite andmete kaudu.

Arvutuste abil leiti lisaks tautomeeride optimeeritud geomeetriaale tautomeeridevaheliste üleminekureaktsioonide vaheolekute geomeetriad QST2 meetodiga ning üleminekute rajad potentsiaalse energia pinnal IRC meetodiga. Nii leitud reaktsioonidele arvutati kiiruskonstandid ning tasakaalukonstandid tautomeeride vahel.

Tulemustest on näha, et tautomeeridest on enamasti madalaima energiaga *trans*-vormid, kus vesinikud on hüdrogeenimata tsüklites paiknevate lämmastike küljes, nagu on varem ka kinnitatud. Erandiks on vaid isobakteriokloriin, mille puhul on stabiilseimaks *cis*-tautomeer, sest kaks hüdrogeenimata tsükli lämmastikku paiknevad kõrvuti.

Tautomeeridevaheline tasakaal on üldiselt tugevalt nihkunud vaid ühe vormi suunas, erandina on isobakteriokloriini puhul kaks vormi lähedaste stabiilsustega ja tasakaalulise segu UV-Vis spektris on näha nii *cis*- kui *trans*-vormidele iseloomulikke neeldumisi.

Neeldumismaksimumide arv ning nende vastavad lainearvud erinevad porfüriinide ning ka tautomeeride vahel. TD/B3LYP/6-311+G** ja TD/BP/def2-SVP meetoditega arvutatud neeldumiste võrdlemisel eksperimentaalsete väärtustega saadi rahuldavad korrelatsioonid: TD/B3LYP/6-311+G** korral oli R^2 väärtus 0,96 ning arvutuslikult odavama meetodi TD/BP/def2-SVP korral 0,89.

Computational study of prototropic tautomerism in porphyrins: reactions, equilibriums and influence on UV-Vis spectra

Kersti Asu

Summary

Porphyrins are a vast group of macrocyclic biomolecules consisting of four pyrrole cycles connected with α -methine bridges. These structures can for example be seen in chlorophyll because these macrocycles absorb light and have long-lived excited states. Free-base porphyrins have two hydrogen atoms in the center of the macrocycle which can be substituted with (a) metal atom(s). It is also possible to make substitutions to the macrocycle as well. Some porphyrins have one or multiple reduced pyrrole cycles (e. g. chlorin, bacteriochlorin, isobacteriochlorin). Porphin has no reduced pyrrole cycles.

This thesis studies the NH-tautomers of free-base porphin, chlorin, bacteriochlorin and isobacteriochlorin. Energetic and spectroscopic parameters are calculated using TD/B3LYP/6-311+G** and TD/BP/def2-SVP methods to see whether geometries with lowest energy are prevalent or is it possible to distinguish different tautomers in mixtures.

Most stabile were *trans*-tautomers where the hydrogens have bonds with nitrogens of non-hydrogenated cycles. On the other hand *cis*-tautomer is the most stable isobacteriochlorin because in this porphyrin the two non-hydrogenated cycles are positioned next to each other. For given porphyrins the transition states between transitions of NH-tautomers were calculated using QST2 method. Transition paths were determined using IRC method which finds reverse and forward geometries for transition states.

In most cases the equilibrium is strongly shifted towards the most stable tautomer (spectrum overlaps the spectrum of the equilibrium mixture) except isobacteriochlorin for which bot *cis* and *trans* tautomers have relatively close equilibrium constants (characteristic absorbances are visible in the spectrum of equilibrium mixture).

The experimental wave numbers of some porphyrins were compared to theoretical ones from both TD/B3LYP/6-311+G** and TD/BP/def2-SVP methods. The first method gives better linear regression ($R^2=0,96$) because of its higher accuracy and therefore higher cost of calculations.

Kasutatud kirjandus

1. Gouterman, M. Study of the Effects of Substitution on the Absorption Spectra of Porphin. *J. Chem. Phys.* **1959**, 30, 5, 1139–1161.
2. Porphyrin. *Encyclopædia Britannica, Encyclopædia Britannica Online*. Encyclopædia Britannica Inc., 2014, Web. URL: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/470697/porphyrin> (viimati külastatud 15.05.2014).
3. Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard, R. Handbook of Porphyrin Science: *Volume 6. Applications: Past, Present and Future*. World Scientific Publishing Co, Singapore. **2000**, 44.
4. Klán, P. Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice. Wiley-Blackwell, USA. **2009**, 340–343.
5. Scheer, H. Chlorophylls and Bacteriochlorophylls Biochemistry, Biophysics, Functions and Applications: *An Overview of Chlorophylls and Bacteriochlorophylls: Biochemistry, Biophysics, Functions and Applications*, (Grimm, B. ed). Springer, The Netherlands. 2006, 1–26.
6. Ghosh, A. Theoretical Comparative Study of Free Base Porphyrin, Chlorin, Bacteriochlorin, and Isobacteriochlorin: Evaluation of the Potential Roles of *ab initio* Hartree-Fock and Density Functional Theories in Hydroporphyrin Chemistry. *J. Phys. Chem. B.* **1997**, 101, 3290–3297.
7. Steiner, E.; Fowler, P. W. Chlorophylls and Bacteriochlorophylls: Biochemistry, Biophysics, Functions and Applications: *Mapping the Global Ring Currents in Porphyrins and Chlorins*. (Grimm, B. ed.). Springer, The Netherlands. 2006, 337–347.
8. Gouterman, M. The Porphyrins V3: Physical Chemistry, Part 1: *Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Rings*. (Dolphin, D. ed.). Academic Press, Inc., London. 1978, 1–166.
9. Moss, G. P. Nomenclature of tetrapyrroles. Recommendations 1986 IUPAC-IUB Joint Commission on Biochemical Nomenclature (JCBN). *Eur. J. Biochem.* **1988**, 178, 2, 277–328.
10. Vestling, C. S.; Downing, J. R. Infrared Studies of the Porphyrin Molecule. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 12, 3511–3513.
11. Storm, C. B.; Teklu, Y. Nitrogen-hydrogen tautomerism in porphyrines and chlorines. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5, 1745–1747.
12. Elguero, J.; Katritzky, A. R.; Denisko, O. V. Prototropic Tautomerism of Heterocycles: Heteroaromatic Tautomerism – General Overview and Methodology. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2000**, 76, 1–84.

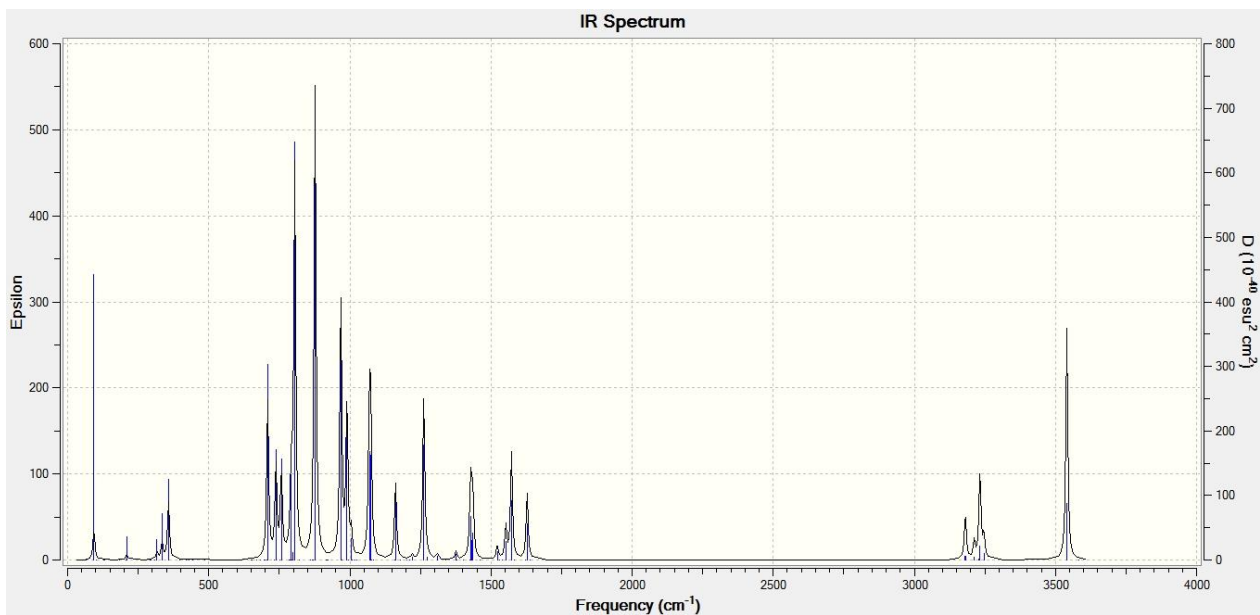
13. Taylor, P. J.; van der Zwan, G.; Antonov, L. Tautomerism: Methods and Theories: Tautomerism: *Introduction, History, and Recent Developments in Experimental and Theoretical Methods*. (Antonov, L, ed.) Wiley: USA. **2013**, 1–24.
14. Parsons, A. F. Keynotes in Organic Chemistry (2nd Edition). Wiley, USA. **2013**, 156.
15. Waluk, J. Light-induced tautomerization in porphyrin isomers. *Acta Physica Polonica A*. **1999**, 95, 49–62.
16. Stępień, M; Latos-Grażyński, L. Aromaticity in Heterocyclic Compounds: Topics in Heterocyclic Chemistry, Vol. 19: *Aromaticity and Tautomerism in Porphyrins and Porphyrinoids*. (Krygowski, T. M.; Cyranski, M. K., eds.) Springer: Germany. **2009**, 93–94.
17. Gust, D.; Roberts, J. D. Nitrogen-15 nuclear magnetic resonance studies of porphyrins. *JACS*. **1977**, 99, 11, 3637–3640.
18. Braun, J.; Schlabach, M.; Wehrle, B.; Köher, M.; Vogel, E.; Limbach, H.-H. NMR Study of the Tautomerism of Porphyrin Including the Kinetic HH/HD/DD Isotope Effects in the Liquid and the Solid State. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 6593–6604.
19. Ghosh, A.; Almlöf, J. Structure and Stability of Porphyrin. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 1073–1075.
20. Sarai, A. Dynamics of proton migration in free base porphines. *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 5554–5563.
21. Baker, J.; Kozłowski, P. M.; Jarzecki, A. A.; Pulay, P. The inner-hydrogen migration in free base porphyrin. *Theor Chem Acc.* **1997**, 97, 59–66.
22. Wu, Y.-D.; Chan, K. W. K.; Yip, C.-P.; Vogel, E.; Plattner, D. A.; Houk, K. N. Porphyrin Isomers: Geometry, Tautomerism, Geometrical Isomerism, and Stability. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 9240–9250.
23. Petit, L.; Quartarolo, A.; Adamo, C.; Russo, N. Spectroscopic Properties of Porphyrin-Like Photosensitizers: Insights from Theory. *J. Phys. Chem. B*. **2006**, 110, 5, 2398–2404.
24. Giovanetti, R. The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins, Macro To Nano Spectroscopy. Dr. Jamal Uddin (Ed.). Intech. 2012, 91-92.
25. Platt, J. R. Radiation Biology Vol III: chapter 2 – Visible and Near-visible Light: *Electronic Structure and Excitation of Polyenes and Porphyrins*, (Hollaender, A., ed.). McGraw-Hill, New York, 1956, 96–102.
26. Gaussian 09, Revision B.01, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji,

- H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2010**.
27. Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *Ab Initio* Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 45, 11623-11627.
 28. Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. 20. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 1, 1, 650–654.
 29. Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. Treatment of electronic excitations within the adiabatic approximation of time dependent density functional theory. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 256, 454–64.
 30. Neese, F. The ORCA program system. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2012**, 1, 73-78.
 31. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*. **1988**, 38, 6, 3098-3100.
 32. Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to rn: Design and assessment of accuracy. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, 7, 18, 3297-3305.
 33. Petrenko, T.; Neese, F. Analysis and prediction of absorption band shapes, fluorescence band shapes, resonance raman intensities, and excitation profiles using the time-dependent theory of electronic spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*. **2007**, 127, 16.
 34. Peng, C.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B.; Frisch, M. J. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. *J. Comp. Chem.* **1996**, 17, 49–56.
 35. Fukui, K. The path of chemical-reactions - The IRC approach. *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 363–68.
 36. Lewars, E. G.. Computational Chemistry. *Introduction to the Theory and Applications of*

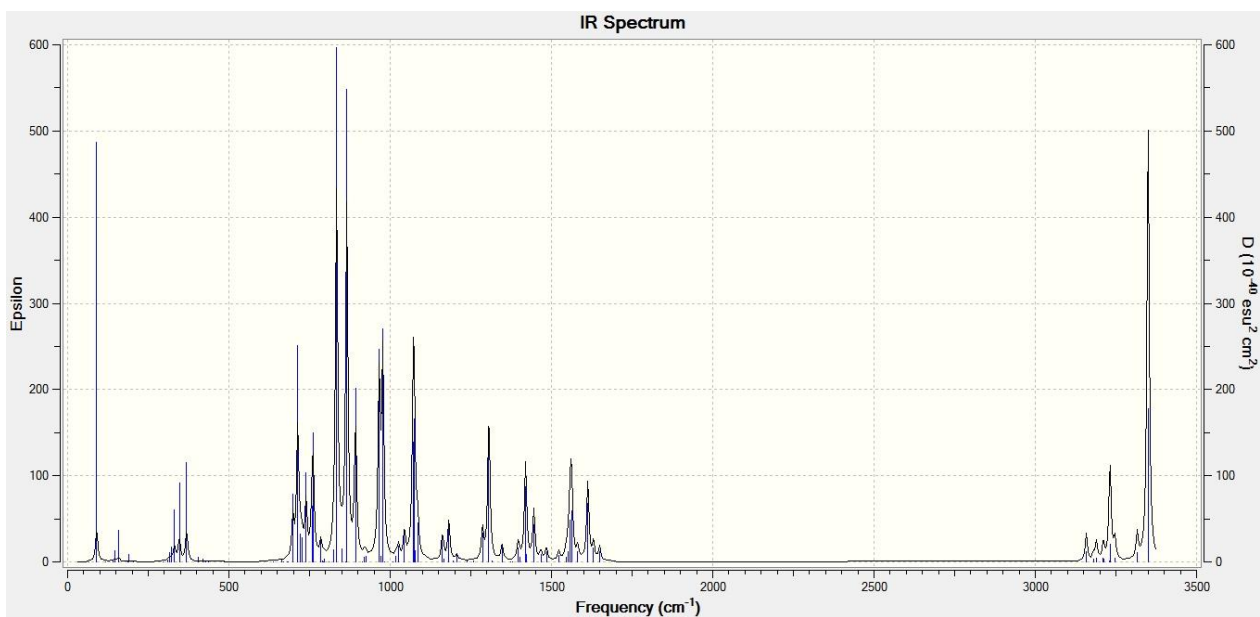
- Molecular and Quantum Mechanics*. Kluwer Academic Publishers, NJ, USA. **2003**, 17, 32-33.
37. Gurtu, J. N., Gurtu, A. Physical Chemistry, Volume I. Pragati Prakashan, India. **2010**, 414-417.
38. House, J. E. Principles of Chemical Kinetics (2nd Edition). Academic Press, Saint Louis, MO, USA. **2007**, 121-122
39. Renge, I.; Asu, K.; Burk, P. Avaldamata andmed.

Lisad

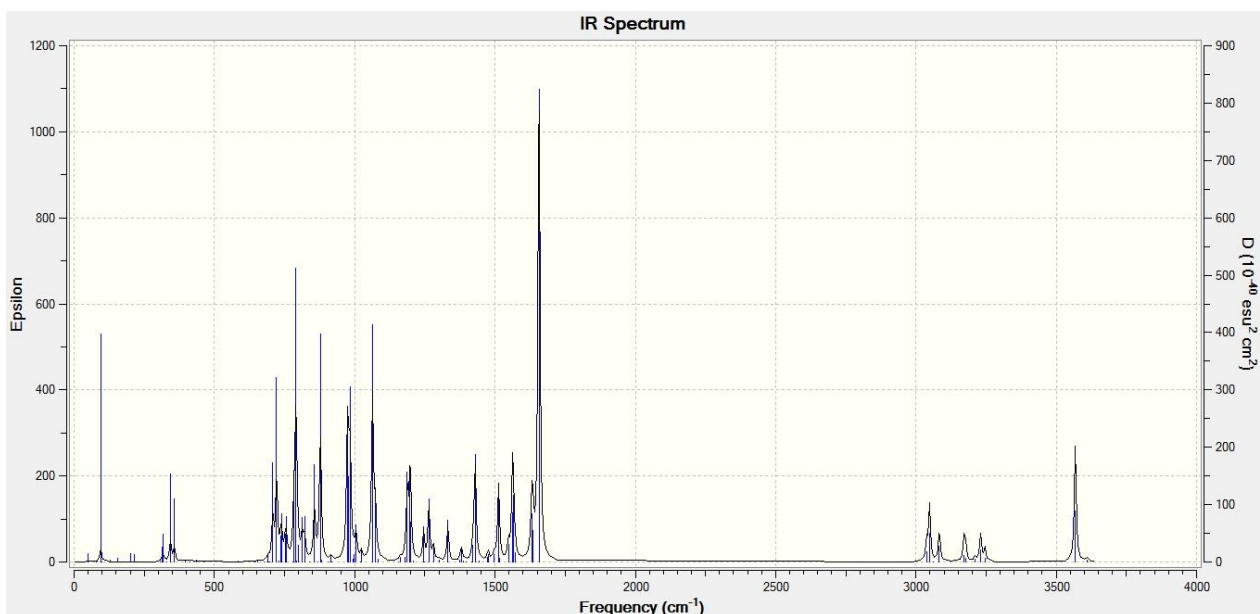
Lisa 1. Porfüriinide arvutuslikud infrapunaspektrid



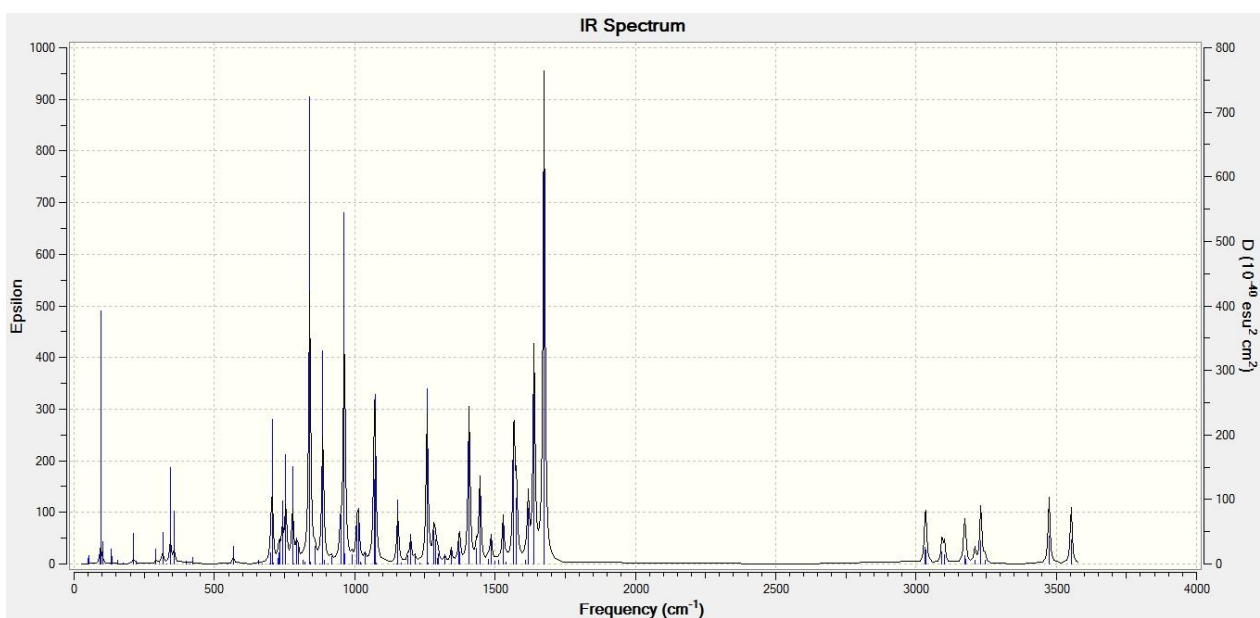
Lisa 1.1. Porfiini IR-spekter.



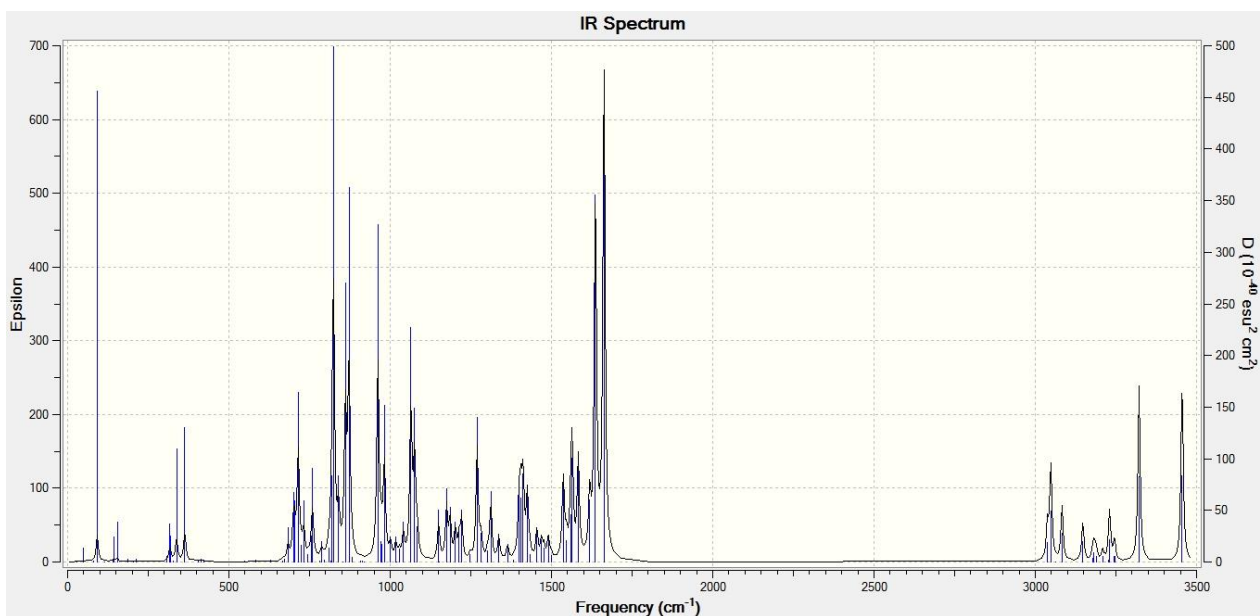
Lisa 1.2. Cis-porfiini IR-spekter.



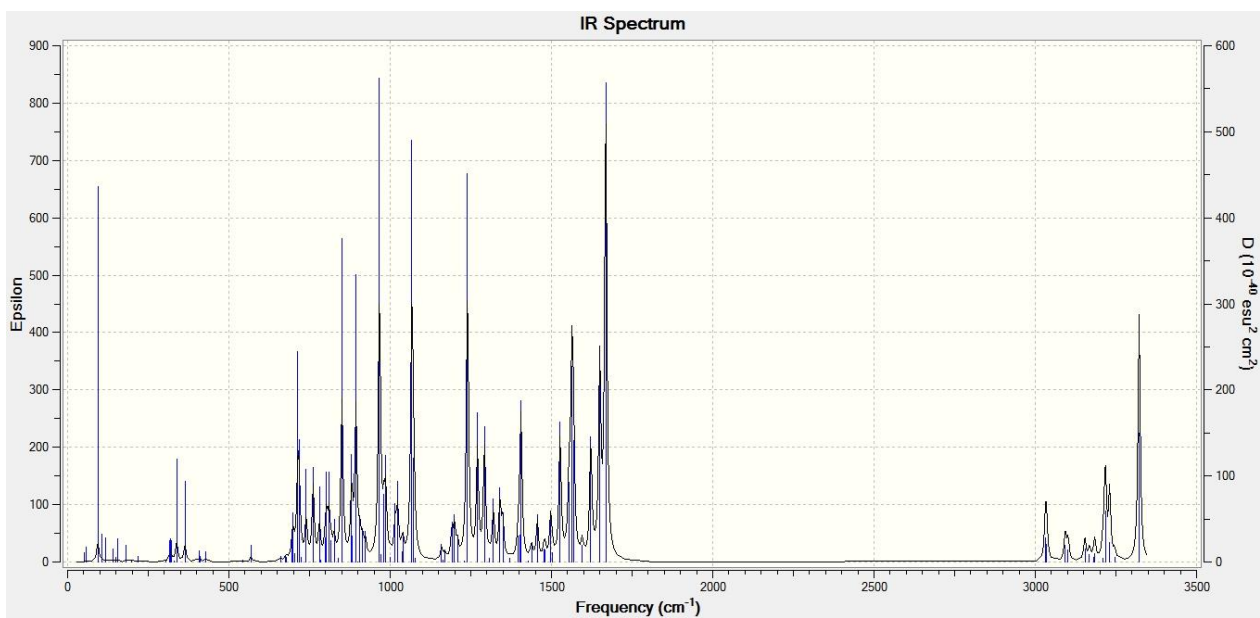
Lisa 1.3. Kloriini tautomeeri 1 IR-spekter.



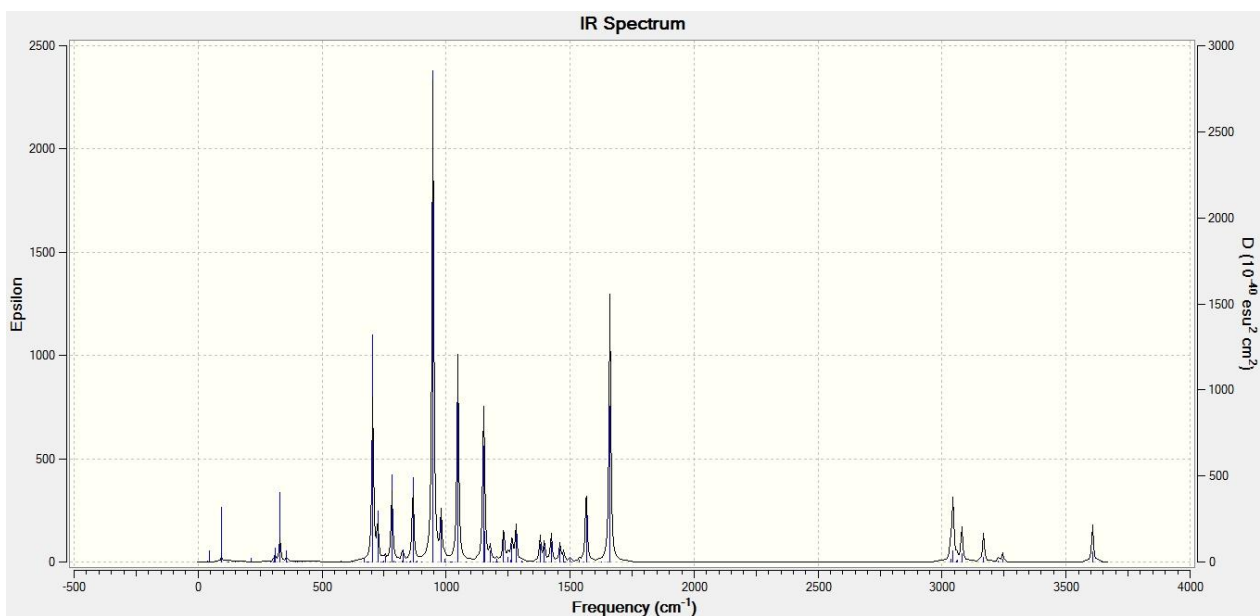
Lisa 1.4. Kloriini tautomeeri 2 IR-spekter.



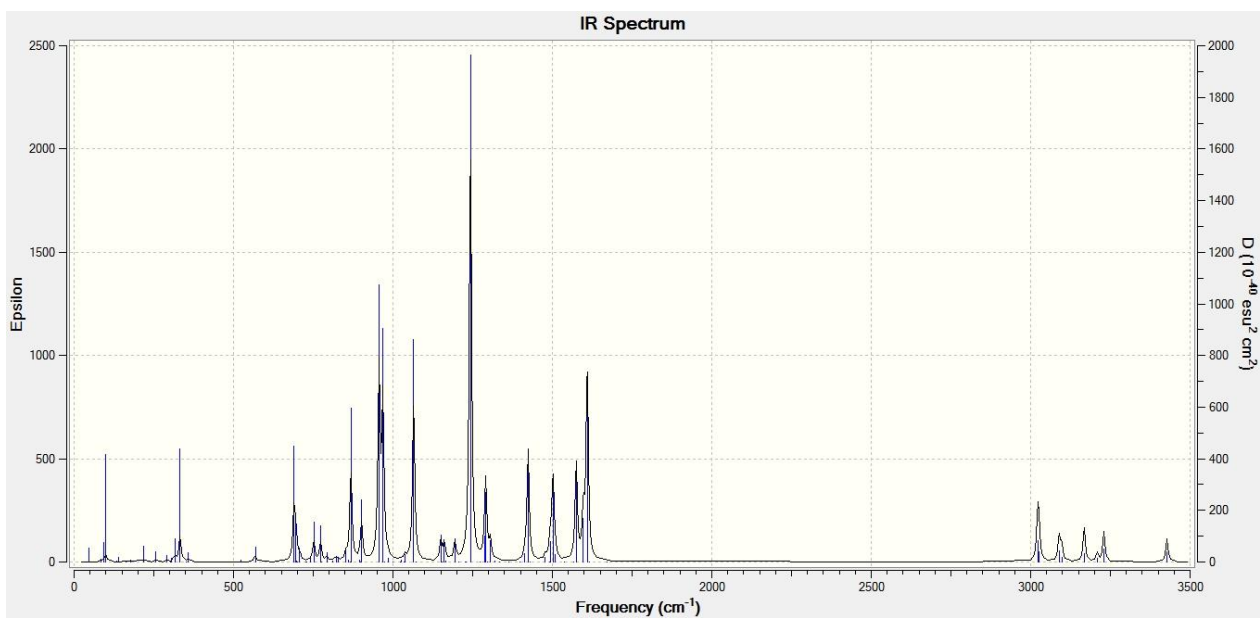
Lisa 1.5. Kloriini tautomeeri 3 IR-spekter.



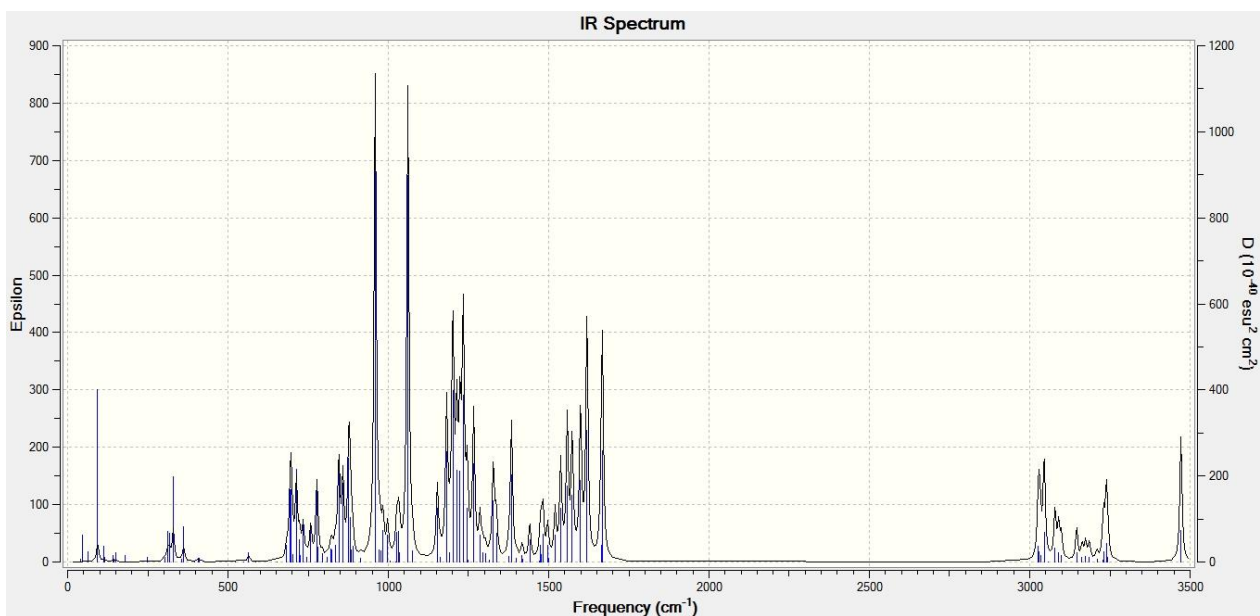
Lisa 1.6. Kloriini tautomeeri 4 IR-spekter.



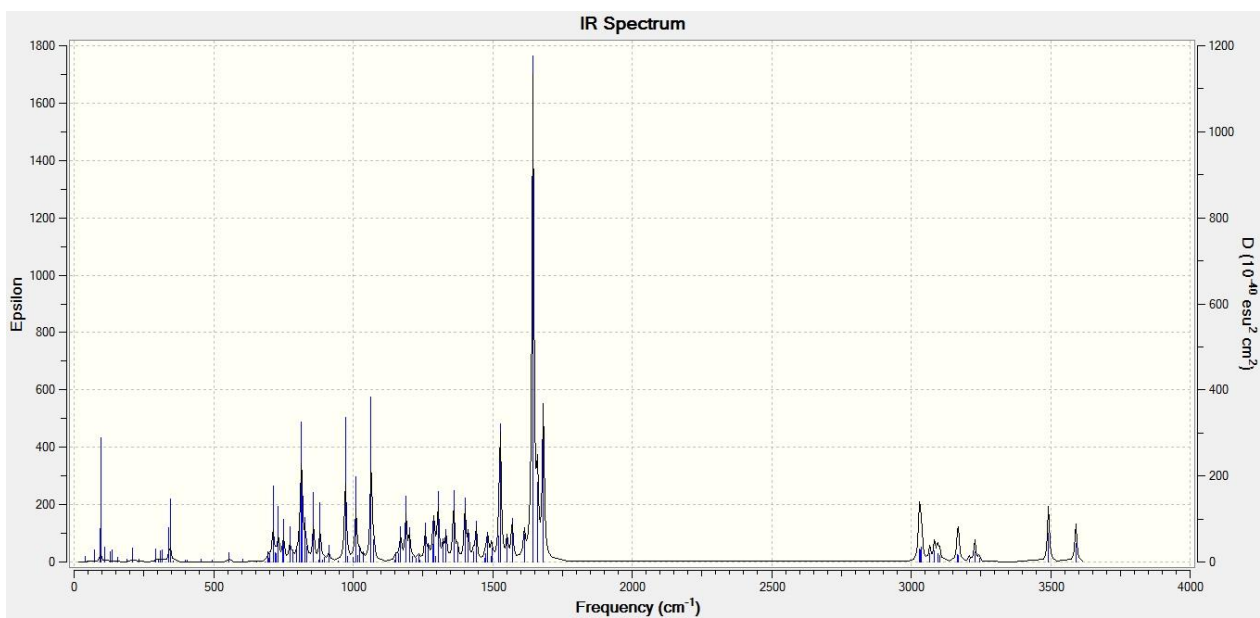
Lisa 1.7. Bakteriokloriini IR-spekter.



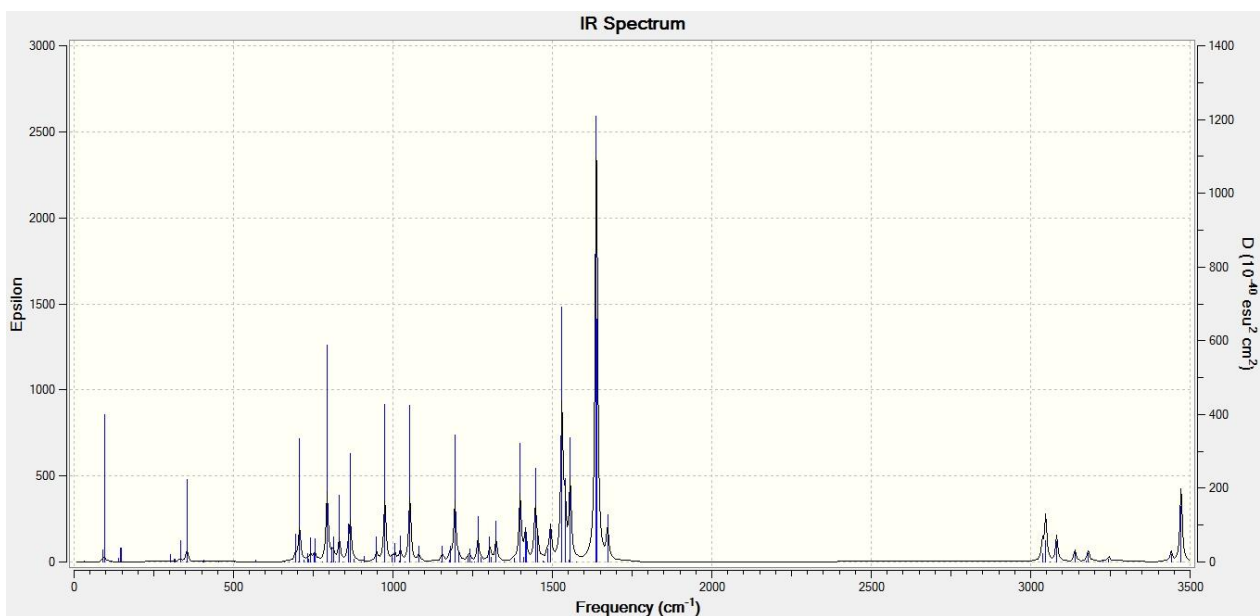
Lisa 1.8. Bakteriokloriini* IR-spekter.



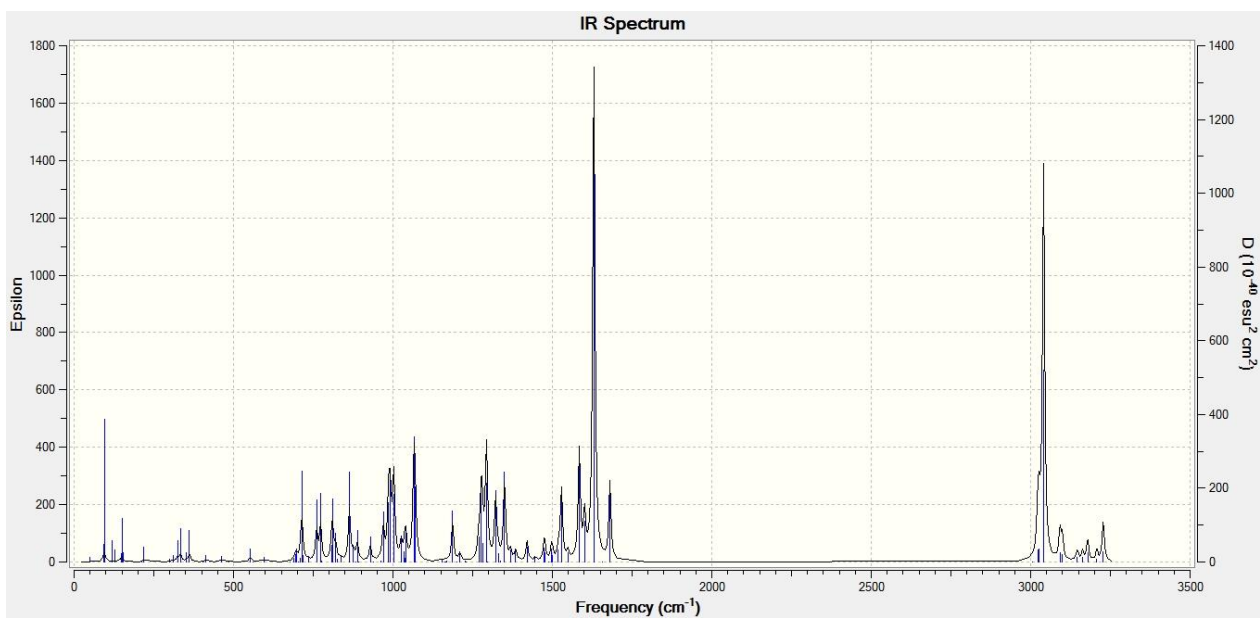
Lisa 1.9. *Cis*-bakteriokloriini IR-spekter.



Lisa 1.10. *Trans*-isobakteriokloriini IR-spekter.

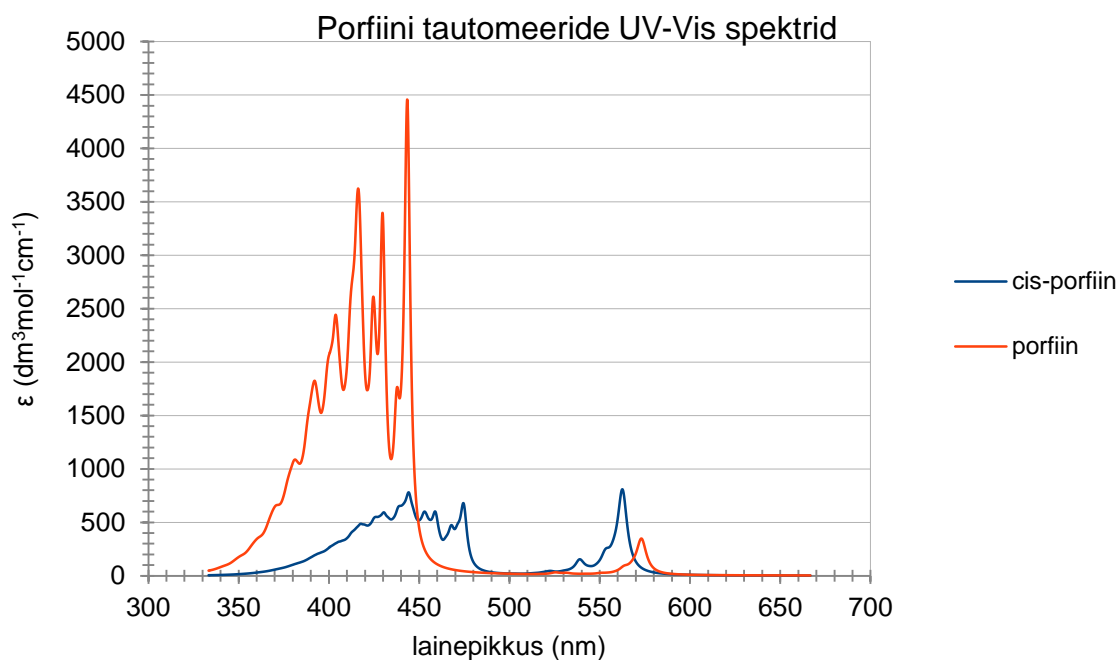


Lisa 1.11. Cis-isobakteriokloriini IR-spekter.

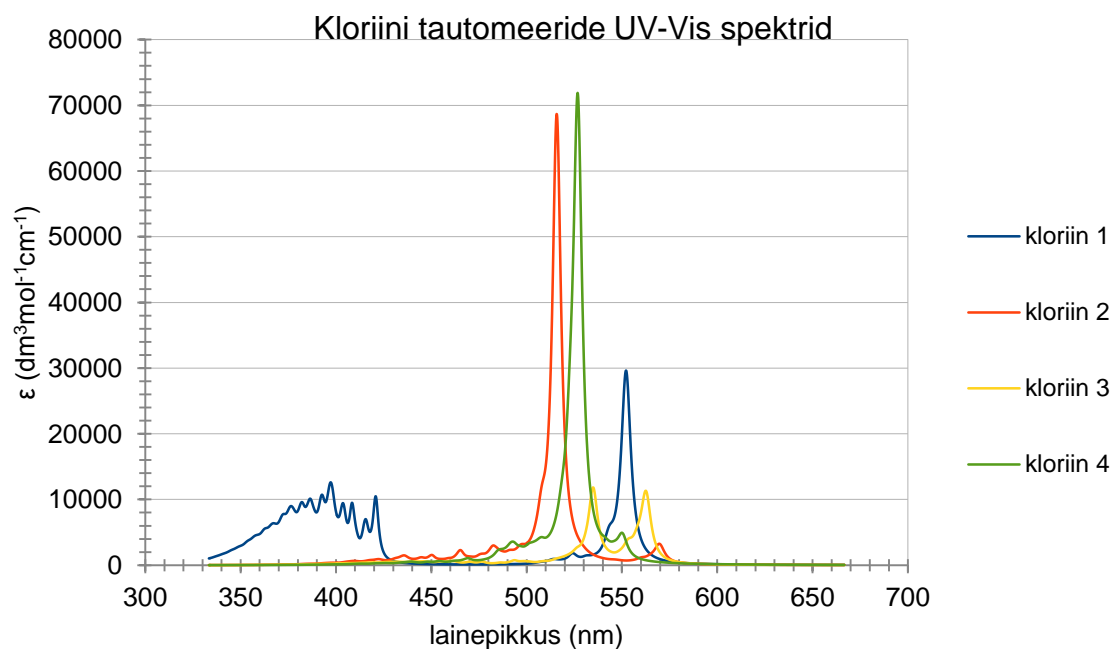


Lisa 1.12. Cis2-isobakteriokloriini IR-spekter.

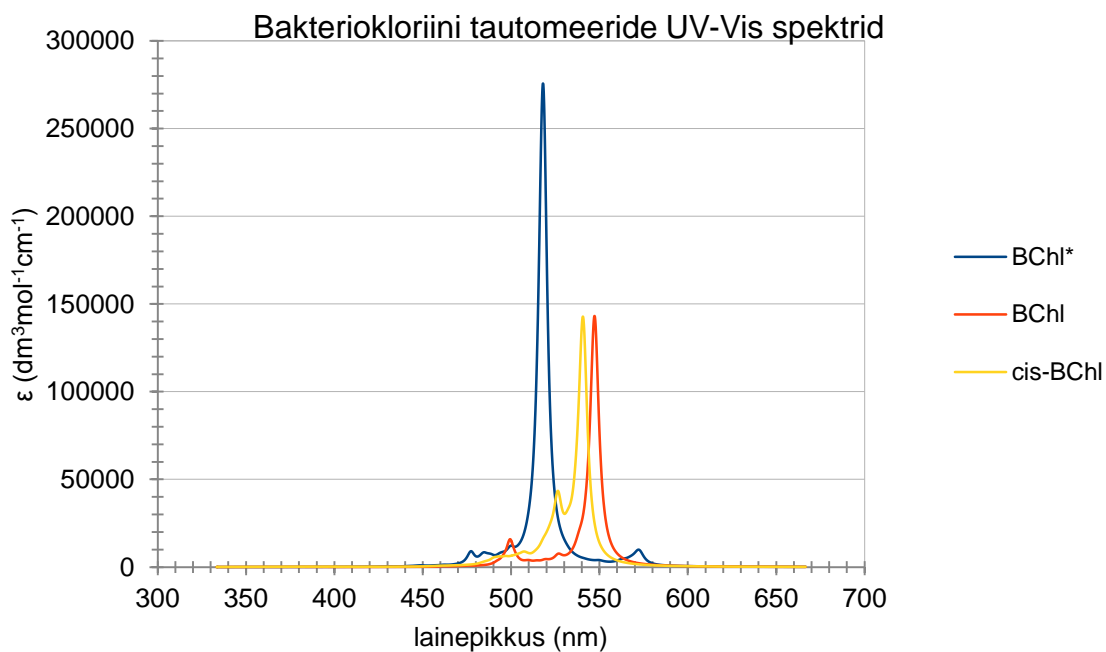
Lisa 2. Porfüriinide teoreetilised UV-Vis spektrid



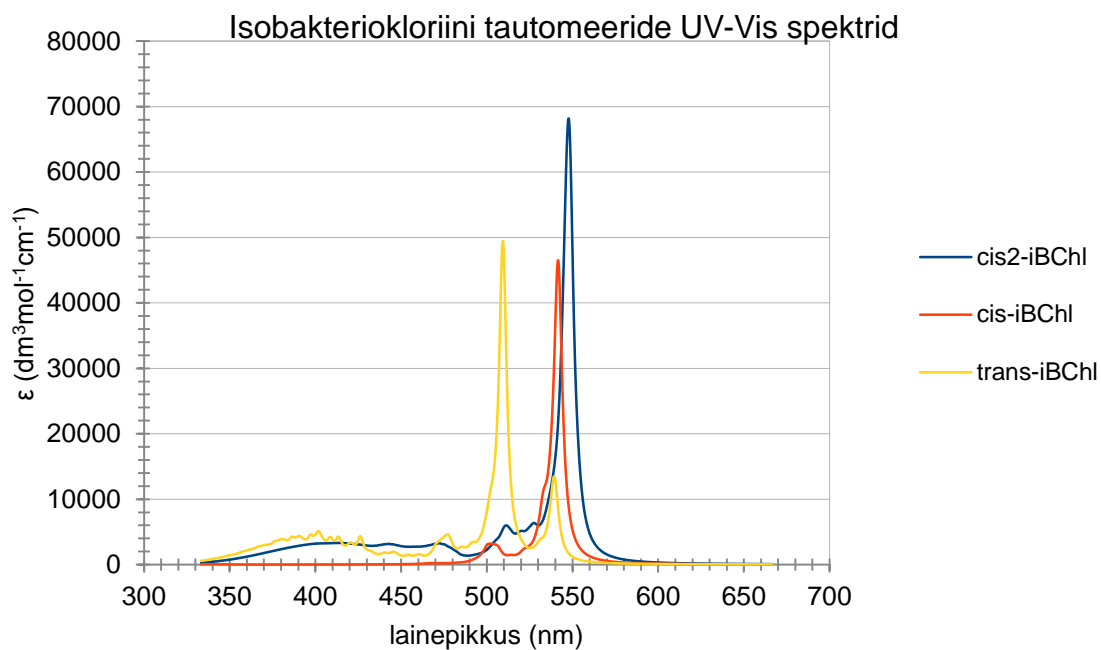
Lisa 2.1. Porfiini tautomeeride teoreetilised UV-Vis spektrid.



Lisa 2.2. Kloriini tautomeeride teoreetilised UV-Vis spektrid.



Lisa 2.3. Bakteriokloriini tautomeeride teoreetilised UV-Vis spektrid.



Lisa 2.4. Isobakteriokloriini tautomeeride teoreetilised UV-Vis spektrid.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina,

Kersti Asu

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Porfüriinide tautomeeria arvutuslik uurimine: reaktsioonid, tasakaalud ja nende mõju UV-Vis spektritele
mille juhendaja on

Peeter Burk

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
 3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **25.05.2015**